

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-051949

(43)Date of publication of application : 19.02.2004

(51)Int.Cl.

C08F232/08

C08F 4/42

C08F 4/70

C08F 8/04

(21)Application number : 2003-110729

(71)Applicant : JSR CORP

(22)Date of filing : 15.04.2003

(72)Inventor : OSHIMA NOBORU
SAKAI TATSUYA
OKITA KENZO
TSUBOUCHI TAKASHI

(30)Priority

Priority number : 2002155548 Priority date : 29.05.2002 Priority country : JP

(54) CYCLOOLEFIN-BASED ADDITION COPOLYMER AND OPTICAL TRANSPARENT MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a material soluble in either one of toluene, cyclohexane and their mixture at 25° C, excellent in optical transparency, heat resistance and stiffness, having a small expansion coefficient and suitable for sheets, films and thin films for optical materials.

SOLUTION: A cyclic olefin-based addition copolymer is obtained by addition polymerization of a cyclic olefin compound having a side chain substituent of a cyclic structure such as endo-tricyclo[4.3.0.12,5]deca-3, 7-diene, endo-tricyclo[4.3.0.12,5]dec-3-ene or the like or hydrogenation after the polymerization, or copolymerization of the compound with another cyclic olefin compound such as bicyclo[2.2.1]hept-2-ene or the like, a cyclic olefin compound having a hydrolyzable silyl group or hydrogenation after the copolymerization. A composition for crosslinking is obtained by adding a specific crosslinking agent to the addition copolymer. A crosslinked product is obtained by crosslinking the composition. The optical materials comprise the copolymer, the composition or the crosslinked product. The method for producing the copolymer is to carry out the addition polymerization by using a specific nickel catalyst.

LEGAL STATUS

Date of request for examination] 08.08.2005

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

Date of final disposal for application]

Patent number]

Date of registration]

Number of appeal against examiner's decision of
rejection]Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-51949

(P2004-51949A)

(43) 公開日 平成16年2月19日 (2004.2.19)

(51) Int. Cl.⁷

C08F 232/08

C08F 4/42

C08F 4/70

C08F 8/04

F 1

C08F 232/08

C08F 4/42

C08F 4/70

C08F 8/04

テーマコード (参考)

4 J 0 1 5

4 J 1 0 0

4 J 1 2 8

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願2003-110729 (P2003-110729)
 (22) 出願日 平成15年4月15日 (2003.4.15)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-155548 (P2002-155548)
 (32) 優先日 平成14年5月29日 (2002.5.29)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000004178
 J S R 株式会社
 東京都中央区築地五丁目6番10号
 (74) 代理人 100085224
 弁理士 白井 重隆
 (72) 発明者 大嶋 昇
 東京都中央区築地二丁目11番24号 シ
 エイエスアール株式会社内
 (72) 発明者 酒井 遼也
 東京都中央区築地二丁目11番24号 シ
 エイエスアール株式会社内
 (72) 発明者 大喜多 健三
 東京都中央区築地二丁目11番24号 シ
 エイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 環状オレフィン系付加重合体および光学透明材料

(57) 【要約】

【課題】 25℃の、トルエンまたはシクロヘキサンおよびこれら混合物のいずれかに可溶で、光学透明性、耐熱性に優れ、かつ韌性に優れ、線膨張係数が小さく、光学材料用のシート、フィルムおよび薄膜に好適な材料を提供する。

【解決手段】 endo-トリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] デカー-3,7-ジエン、endo-トリシクロ [4.3.0.1^{2,5}] デカー-3-エンなどの側鎖置換基が環構造を有する環状オレフィン化合物の付加重合または重合後水素化、または該化合物とビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エンなどの他の環状オレフィン化合物、加水分解性シリル基を有する環状オレフィン化合物とを共重合ないし共重合後水素化して得られる、環状オレフィン系付加重合体。これに特定の架橋剤を配合した架橋用組成物、この組成物を架橋してなる架橋体、これらの共重合体、組成物もしくは架橋体を含む光学材料。特定のニッケル触媒を用いて付加重合するこの共重合体の製造方法。

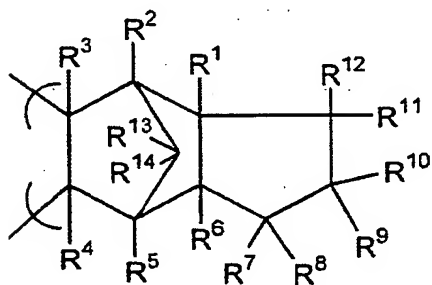
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (1-1) ~ (1-4) で表される繰り返し単位から選ばれた少なくとも 1 種の繰り返し単位 (a)、および下記一般式 (2) で表される繰り返し単位 (b) を含む環状オレフィン系付加共重合体であって、付加重合後繰り返し単位 (a) を形成するトリシクロオレフィン化合物中の *endo* 体 (立体異性体) の割合が 80 モル % 以上のものを付加重合し得られるもの、もしくは得られた共重合体中にオレフィン性不飽和結合が存在する場合にはさらに水素化することによって得られるものであり、25℃の、トルエン、シクロヘキサンまたはこれらの混合溶媒のいずれかに均一に可溶であり、ポリスチレン換算数平均分子量が 30,000 ~ 500,000 の範囲であることを特徴とする環状オレフィン系付加共重合体。

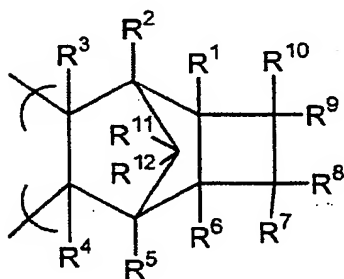
【化 1】



一般式 (1-1)

20

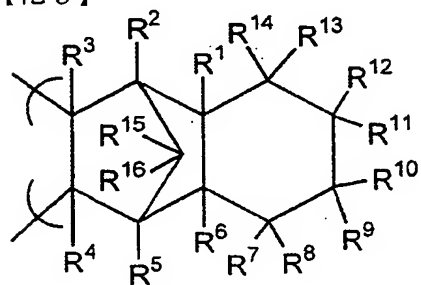
【化 2】



一般式 (1-2)

30

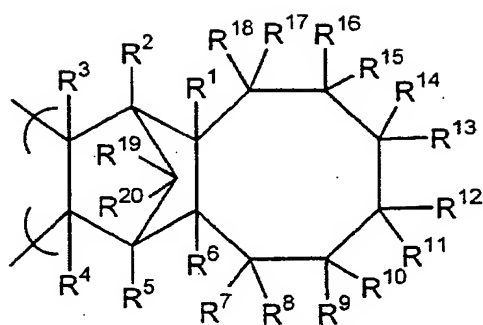
【化 3】



一般式 (1-3)

40

【化 4】

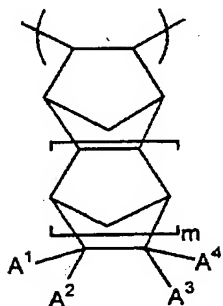


一般式 (1-4)

10

【式 (1-1) ~ (1-4) 中、 $R^1 \sim R^{20}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基から選ばれた置換基を示す。】

【化 5】



一般式 (2)

20

【式 (2) 中、 $A^1 \sim A^4$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を示し、 m は 0 または 1 である。】

【請求項 2】

30

付加重合後、繰返し単位 (a) を形成するトリシクロオレフィン化合物中の *endo* 体 (立体異性体) の割合が 90 % モル以上である請求項 1 に記載の環状オレフィン付加重合体。

【請求項 3】

繰返し単位 (a) と繰返し単位 (b) の割合 (モル比) が、 $(a) / (b) = 80 / 20 \sim 10 / 90$ である請求項 1 あるいは 2 に記載の環状オレフィン系付加共重合体。

【請求項 4】

繰返し単位 (a) として上記一般式 (1-1) で表される繰返し単位を必須として含む請求項 1 ~ 3 いずれか 1 項に記載の環状オレフィン系付加共重合体。

【請求項 5】

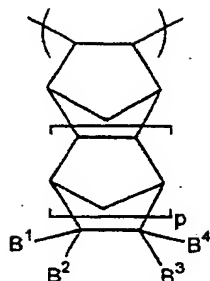
40

繰返し単位 (b) として $m = 0$ である上記一般式 (2) で表される繰返し単位を必須として含む請求項 1 ~ 4 いずれか 1 項に記載の環状オレフィン系付加共重合体。

【請求項 6】

下記一般式 (3) で表される繰返し単位 (c) を全繰返し単位中に 0.1 ~ 30 モル % 含む請求項 1 ~ 5 いずれか 1 項に記載の環状オレフィン系付加共重合体。

【化6】



一般式 (3)

10

【式 (3) 中、 $B^1 \sim B^4$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～20 の炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基、加水分解性のシリル基、または $-(CH_2)_k$ X で表される極性基を示し、 $B^1 \sim B^4$ の少なくとも 1 つは加水分解性のシリル基、または $-(CH_2)_k$ X で表される極性基から選ばれた置換基である。ここで、X は $-C(O)OR^{2,1}$ または $-OC(O)R^{2,2}$ であり、 $R^{2,1}$ 、 $R^{2,2}$ は炭素数 1～10 の炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基から選ばれた置換基であり、k は 0～3 の整数である。また、 $B^1 \sim B^4$ は、 B^1 と B^3 または B^2 と B^4 から形成される炭化水素環もしくは複素環などの環構造あるいは B^1 と B^2 または B^3 と B^4 から形成されるアルキリデニル基であってもよい。p は 0～2 の整数を示す。】

20

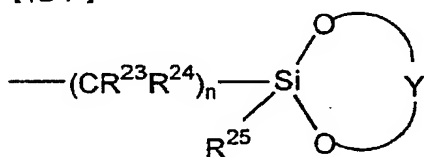
【請求項 7】

少なくとも 1 つ加水分解性のシリル基を有する繰返し単位 (c) を必須として含む請求項 6 に記載の環状オレフィン系付加共重合体。

【請求項 8】

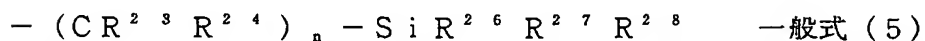
加水分解性のシリル基として下記一般式 (4) または一般式 (5) で表されるシリル基を含む請求項 7 に記載の環状オレフィン系付加共重合体。

【化 7】



30

一般式 (4)



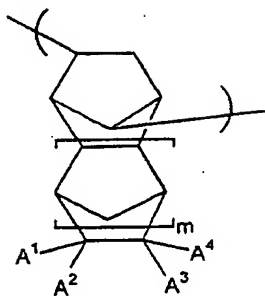
【式 (4)、式 (5) 中、 $R^{2,3}$ 、 $R^{2,4}$ 、 $R^{2,5}$ はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数 1～20 のアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基から選ばれた置換基を示し、 $R^{2,6}$ 、 $R^{2,7}$ 、 $R^{2,8}$ はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数 1～20 のアルキル基、シクロアルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アリロキシ基、およびハロゲン原子から選ばれた置換基であって、 $R^{2,6}$ 、 $R^{2,7}$ 、 $R^{2,8}$ の少なくとも 1 つはアルコキシ基、アリロキシ基、およびハロゲン原子から選ばれた置換基であり、n は 0～5 の整数を示す。また、Y は炭素数 2～20 の脂肪族ジオール、脂環族ジオールあるいは芳香族ジオールの炭化水素残基を示す。】

40

【請求項 9】

下記一般式 (6) で表される繰返し単位 (d) を含む請求項 2～8 いずれか 1 項に記載の環状オレフィン系付加共重合体。

【化 8】



一般式 (6)

10

【式 (6) 中、 $A^1 \sim A^4$ 、および m は式 (2) と同じ】

【請求項 10】

ガラス転移温度が $150 \sim 450^\circ\text{C}$ である請求項 1～9 いずれか 1 項に記載の環状オレフィン系付加共重合体。

【請求項 11】

線膨張係数が $70 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 以下である請求項 1～10 いずれか 1 項に記載の環状オレフィン系付加共重合体。

【請求項 12】

重合触媒として下記 (A) または (B) で示された化合物を使用することを特徴とする請求項 1～11 いずれか 1 項に記載の環状オレフィン系付加共重合体の製造方法。 20

(A)：下記 1)～3) で示された成分を含む多成分触媒

- 1) ニッケル化合物
- 2) 超強酸、ルイス酸およびイオン性ホウ素化合物から選ばれた化合物
- 3) 有機アルミニウム化合物

(B) 少なくとも 1 つのニッケル-炭素間のシグマ結合を有し、超強酸アニオンを対アニオンとするニッケル錯体

【請求項 13】

重合触媒として上記 (A) で示された化合物を使用し、有機アルミニウムの主成分としてメチルアルモキサンを用いる請求項 12 に記載の環状オレフィン系付加共重合体の製造方法。 30

【請求項 14】

請求項 1～11 いずれか 1 項に記載の環状オレフィン系付加共重合体とラジカル発生剤、酸発生剤、エステル交換用の触媒および多価アルコール化合物から選ばれた少なくとも 1 種を含む架橋性組成物。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の架橋性組成物を成形し、しかる後、架橋させた架橋体。

【請求項 16】

請求項 1～11 いずれか 1 項に記載の環状オレフィン系付加共重合体、請求項 14 に記載の架橋性組成物、もしくは請求項 15 に記載の架橋体を含む光学材料。 40

【請求項 17】

薄膜、シートまたはフィルム形状をしている請求項 16 に記載の光学材料。

【請求項 18】

溶液キャスト法により成形された、請求項 17 に記載の光学材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、光学透明性、耐熱性、靱性に優れ、光学材料用途に好適な環状オレフィン系付加共重合体、その組成物、およびこれらを用いた光学材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

50

近年、軽量化、小型・高密度化の要求に伴い、従来無機ガラスが用いられていたレンズなど光学部品、バックライト、導光板、基板など液晶表示素子部品の分野で光学透明な樹脂による代替が進んでいる。しかし、光学透明性以外に、耐熱性、低吸湿性、接着性、密着性、破壊強度などの特性において、更なる改良が光学透明樹脂材料に求められている。

【0003】

これまで、透明性、耐熱性の優れた材料として、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(ノルボルネン)を代表とする環状オレフィン化合物の付加重合体が多く提案されている[特開平4-63807号公報、特開平8-198919号公報、特表平9-508649号公報、特表平11-505880号公報]。しかし、従来、ノルボルネンの付加重合体は、フィルム、シートなどに成形した際の靱性が低く、割れやすいなど、ガラス同様の欠点があり、取り扱いが難しいものである。

また、ガラス転移温度が高く、射出成形や押し出し成形が困難な重合体においては、溶液キャスト法によりフィルムまたはシートに成形する方法がとられることが多い。その際、一般には重合体を溶剤に溶解し、支持体上に塗工あるいは流延し、徐々に加熱しながら重合体中の溶剤を蒸発させる方法がとられるが、その工程上、重合体は室温付近で均一に溶媒に溶解できることが必要である。しかし、ジルコニウム、クロム、パラジウムなどの触媒を用いて得られるノルボルネン付加重合体は、室温で炭化水素溶媒などへの溶解性がないため、溶液キャスト法によってフィルム、シート、薄膜などへ成形することが困難である。

【0004】

環状オレフィンの側鎖に長鎖アルキル基やトリアルコキシシリル基を導入した共重合体とすることにより、室温でシクロヘキサン、トルエンおよびこれら混合物などの炭化水素溶媒に可溶化し、同時に靱性も改良することができる。しかし、その反面、これらの含有量が増大するにつれてガラス転移温度が低下、線膨張係数が増加し、耐熱性、寸法安定性の劣る重合体となる。[J. Polymer Sci. Part B, Vol. 37, 3003 (1999)]

また、環状オレフィン化合物と、エチレンなどの非環状オレフィン化合物との共重合体も多く知られているが、ガラス転移温度が低下し、耐熱性の低下を伴うものとなる[特開昭61-292601号公報、米国特許第2,883,372号明細書、Makromol. Chem. Macromol. Symp., Vol. 47, 83 (1991)]。また、この共重合体の製造に有効なものとしては、メタロセンなどのジルコニウム、チタン、バナジウムを含む触媒系が知られているが、これらは極性基を含む単量体に対してはほとんど重合能を示さないため、加水分解性シリル基などの架橋基導入や接着性などの機能の付与が困難である。

【0005】

一方、環状オレフィンとして、環状の側鎖構造を有するトリシクロ[4.3.0.1^{2,5}・デカー-3,7-ジエン(ジシクロペンタジエン)付加(共)重合体、その水素化体あるいはトリシクロ[4.3.0.1^{2,5}・デカー-3-エン(ジヒドロジシクロペンタジエン)の付加(共)重合体は、Polymer Letter Vol. 8, 573 (1970)、Polymer Vol. 10, 393 (1969)、特開昭59-164316号公報、米国特許第2,883,372号明細書、特表2000-509754号公報、特開平3-45612号公報、特開平4-268312号公報、特開昭61-292601号公報、特開平4-63807号公報、特開平5-239148号公報、特開平6-202091号公報、特開2001-19723号公報、特開2001-98035号公報、Organometallics, Vol. 20, 2802-2812 (2001)、Polymer Science Ser. A Vol. 38, 255-260 (1996)、Macromol. Symp., Vol. 89, 433-442 (1995)などで知られている。

【0006】

Polymer Letter Vol. 8, 573 (1970)には、カチオン重合性

触媒によるジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエンなどの、数平均分子量 3, 500 以下の重合体が記載されている。Polymer Vol. 10, 393 (1969) には、パラジウム錯体を用いてジシクロペンタジエンを重合することにより、数平均分子量 1, 950 および 860 の付加重合体が得られることが記載されている。

特開昭 59-164316 号公報には、ジヒドロジシクロペンタジエン、ノルボルネン類を含む単量体を用いての共重合体が記載されているが、カチオン重合性触媒による分子量が 3, 000 以下の粘着剤用の石油系炭化水素樹脂である。

米国特許第 2, 883, 372 号明細書には、エチレンとジヒドロジシクロペンタジエンの付加共重合体が記載されているが、溶融成形が可能な共重合体に限定されている。さらには、単量体成分も限定されているため、置換基の導入などによる架橋などの機能を、付与することはできない。 10

【0007】

特表 2000-509754 号公報には、チタン、ジルコニウム、ハフニウムから選ばれたメタロセン触媒を用いた α -オレフィンとジシクロペンタジエンとの共重合体の水素化物が記載されている。しかしながら、この系においては α -オレフィンの含有率は 50 モル%を超えるため、その水素化されたエチレンとの共重合体のガラス転移温度は 200℃未満である。

また、特開昭 61-292601 号公報、特開平 3-45612 号公報、特開平 6-202091 号公報、および特開平 4-268312 号公報においては、単量体として種々のノルボルネン類やテトラシクロドデセン類などの多環式単量体を用いての付加（共）重合体がクレームされており、その中にジシクロペンタジエンやジヒドロジシクロペンタジエンなどのトリシクロオレフィン化合物も含まれている。しかしながら、ジヒドロジシクロペンタジエンを用いて実際に重合した例は記載されておらず、その性質は明らかにされていない。また、例示されたすべてがエチレンなどの α -オレフィンとの共重合体であって、それらのガラス転移温度は 200℃未満である。さらには、該重合体は、バナジウム、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタルなどの遷移金属化合物とアルキルアルモキサンからなる触媒系を用いて得られるが、これらは極性基を含む単量体に対し極端に低い重合能しか示さないため、極性基の導入による機能の付与が困難である。 20

【0008】

特開平 4-63807 号公報には、ノルボルネン系重合体、およびニッケル化合物とアルキルアルモキサンを主成分とする触媒を用いた製造法が開示されており、実施例においては、主としてノルボルネンの単独重合体が記載されている。しかしながら、本発明において特に規定されるようなトリシクロオレフィン化合物に由来する繰返し単位を含む付加（共）重合体を用いた例はなく、この付加（共）重合体が、特異的な物性を示す可能性に関して全く記載されていない。 30

特開平 5-239148 号公報には、ジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエンなど、三環体のノルボルネン系単量体を単量体とする付加（共）重合体およびその水素化体が記載されているが、パラジウム錯体を用いて重合された重合体である。

特開 2001-19723 号公報には、ニッケル、パラジウムなどの遷移金属化合物を含む触媒を用いた、ノルボルネン類とジシクロペンタジエンの付加共重合体を例示している。また、特開 2001-98035 号公報には、パラジウム錯体とルイス酸を触媒とするノルボルネン類とジシクロペンタジエンなどのノルボルネンの環外に不飽和結合を有する付加共重合体が記載されている。しかし、いずれの公報においてもその水素化体に関して例示はなく、また、炭化水素系溶媒への溶解性に関して記載されていない。 40

Polymer Science Ser. A Vol. 38, 255-260 (1996) には、ニッケル化合物とハロゲン化有機アルミニウムを触媒とするジシクロペンタジエンの付加重合体は *exo*-ジシクロペンタジエンを用いた場合は高分子量の重合体が得られるが、*endo*-ジシクロペンタジエンを用いた場合は低分子量の重合体しか得られないことが記載されている。しかし、これらにおいても、水素化重合体の記載はない。 50

Organometallics, Vol. 20, 2802-2812 (2001) には、パラジウム触媒によるジシクロペンタジエンの単独重合体が記載されている。
Macromol. Symp., Vol. 89, 433-442 (1995) には、パラジウム触媒を用いたexo-ジヒドロジシクロペンタジエンの付加重合体が記載されている。この付加重合体は、クロロベンゼン溶媒中でゲル・パーミエーションクロマトフィー (GPC) 測定がなされており、クロロベンゼンへの溶解性が記述されている。しかし、トルエンやシクロヘキサンなどの炭化水素溶媒への溶解性の記述はない。

【0009】

パラジウム化合物、ニッケル化合物、クロム化合物などを含む触媒による、endo-ジシクロペンタジエンの単独重合体は、ほとんどの場合、室温では一般的な炭化水素溶媒に 10
不溶である。また、ノルボルネンについても、ジルコニウム、クロム、パラジウムなどの触媒を用いて得られる単独重合体は、室温では多くの溶媒に不溶である。このことは、これらの方法によって得られた重合体は、溶融成形が困難であるだけでなく、溶液キャスト法による成形も困難であることを意味する。

触媒、特にその遷移金属種によって環状オレフィン付加重合体の溶解性が大きく異なることについては、特表平9-508649号公報において、環状オレフィン類が付加重合した際のミクロ構造の差異によるものと推定されている。すなわち、環状オレフィン類の付加重合は、通常の2, 3位で付加重合する繰返し単位以外に、例えば2, 7位で付加重合する繰返し単位を形成することができるが、ニッケル触媒では、2, 7位で付加重合して形成される繰返し単位がパラジウム触媒に比べて相対的に多く、その結果、炭化水 20
素溶媒への重合体の溶解性が改善されると説明されている。

【0010】

また、ジシクロペンタジエンから得られる付加(共)重合体は、側鎖に不飽和結合を有するため、高温下において架橋反応や黄色への変色があり、耐熱劣化性が劣る。このため、側鎖に不飽和結合を有する環状オレフィン系重合体は好ましくない。

【0011】

このように、室温での炭化水素溶媒に溶解し、溶液キャスト法によるフィルム、シートに成形でき、フィルム、シートの靱性があり、線膨張係数を損なわない環状オレフィン系(共)重合体は知られていない。

【0012】

一方、環状オレフィンの立体異性体に関して言及している先行技術として、特開平3-163114号公報(特許第2795486号公報)にてエチレンとテトラシクロドデセン類から得られる共重合体が、特許第3203029号公報においてエチレンと芳香族含有ノルボルネン類から得られるランダムな環状オレフィン共重合体についてがそれぞれ開示されている。いずれにおいても、ノルボルネン構造の置換基の立体配置において、exo 30
体の含有率の高いものを用いることで耐熱性、機械的強度が向上することが特徴となっている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、上述の問題に鑑み鋭意検討を行った結果、立体異性体のendo体の割合 40
が少なくとも80%以上である特定のトリシクロオレフィン化合物を含む単量体を特定のニッケル触媒を用いて付加重合し、さらに必要に応じて水素化することによって得られる環状オレフィン系付加共重合体が、25℃の、トルエン、シクロヘキサンまたはこれらの混合溶媒のいずれかに可溶であり、耐熱性や機械的な強度にも優れ、さらに架橋可能な反応性基を導入でき、その架橋体が、光学透明性、耐熱性に優れ、かつ靱性に優れ、線膨張係数が小さく、光学材料用のシート、フィルムおよび薄膜に好適な材料であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明は、以下に記載する特定の構造を含む環状オレフィン系付加共重合体、架橋性組成 50

物、およびその架橋体、該共重合体（組成物）の用途および該共重合体の製造方法を提供するものである。

【0015】

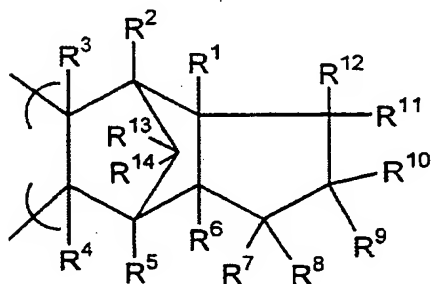
【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の環状オレフィン系付加重合体は、下記式（1-1）～（1-4）から選ばれた少なくとも1種の繰り返し単位（a）、および下記一般式（2）で表される繰り返し単位（b）を含む環状オレフィン系付加重合体であって、付加重合後繰り返し単位（a）を形成するトリシクロオレフィン化合物中のendo体（立体異性体）の割合が80モル%以上のものを付加重合し得られるもの、もしくは得られた共重合体中にオレフィン性不飽和結合が存在する場合にはさらに水素化することによって得られる。

【0016】

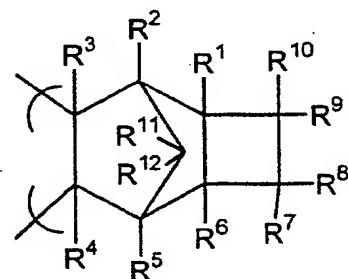
【化9】



一般式（1-1）

【0017】

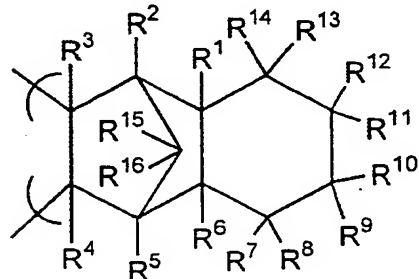
【化10】



一般式（1-2）

【0018】

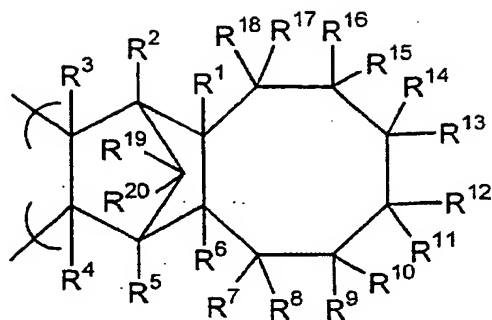
【化11】



一般式（1-3）

【0019】

【化12】



一般式 (1-4)

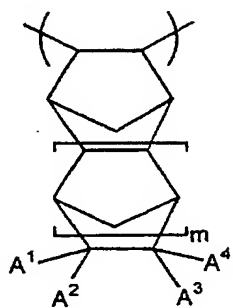
10

【0020】

【式 (1-1) ~ (1-4) 中、 $R^1 \sim R^{20}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基から選ばれた置換基を示す。】

【0021】

【化13】



一般式 (2)

20

【0022】

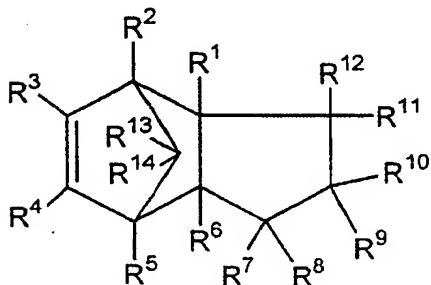
【式 (2) 中、 $A^1 \sim A^4$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基を示し、 m は 0 または 1 である。】

【0023】

本発明の環状オレフィン系付加共重合体に含まれる繰り返し単位 (a) は、下記一般式 (7-1) ~ (7-4) で表されるトリシクロオレフィン化合物から選ばれた単量体 (以下、まとめて「特定単量体 (a-1)」という。) を付加重合することにより形成される。

【0024】

【化14】

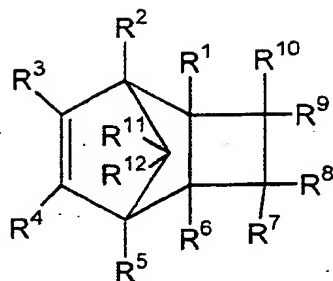


一般式 (7-1)

40

【0025】

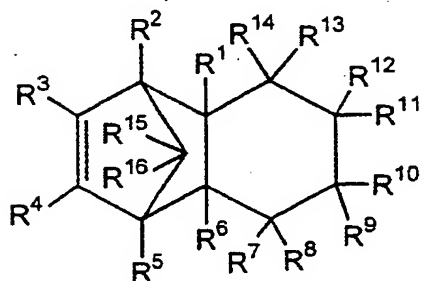
【化15】



一般式 (7-2)

10

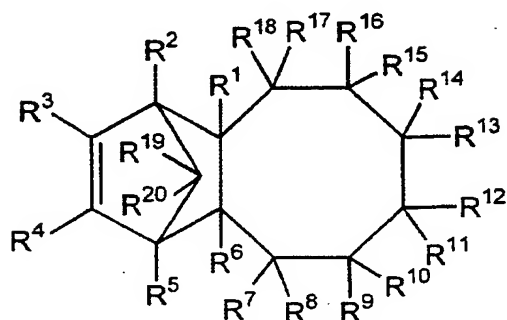
【0026】
【化16】



一般式 (7-3)

20

【0027】
【化17】



一般式 (7-4)

30

【0028】

【式 (7-1) ~ (7-4) において、 $R^1 \sim R^{20}$ は式 (1-1) ~ (1-4) と同じ。
。】

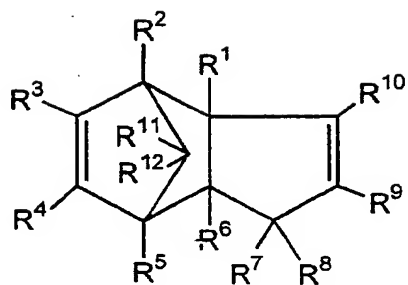
【0029】

また、本発明の環状オレフィン系付加共重合体に含まれる繰返し単位 (a) は、下記一般式 (8-1) ~ (8-7) で表さるトリシクロオレフィン化合物から選ばれた単量体 (以下、まとめて「特定単量体 (a-2)」という) を付加重合した後、該重合体を水素化することによっても形成される。

【0030】

【化18】

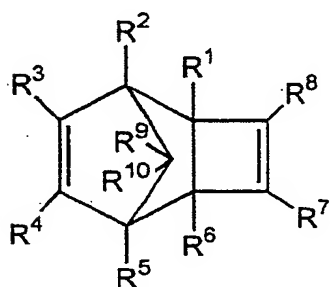
40



一般式 (8-1)

10

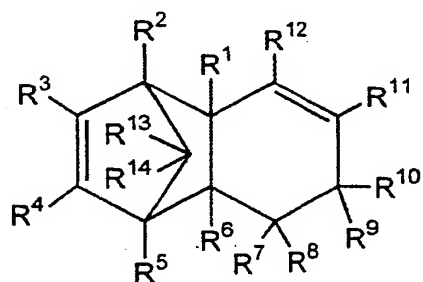
[0 0 3 1]
[化 1 9]



一般式 (8-2)

20

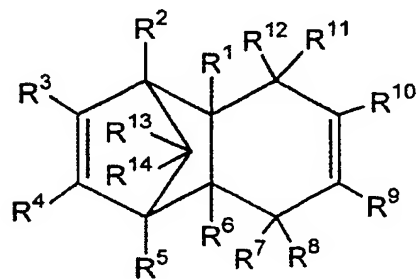
[0 0 3 2]
[化 2 0]



一般式 (8-3)

30

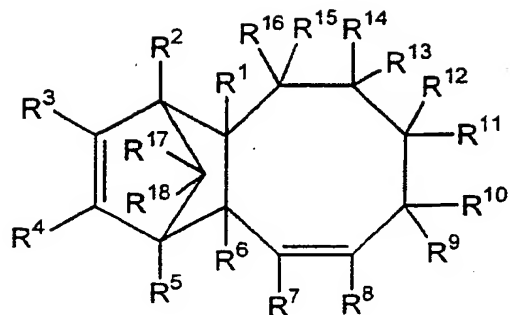
[0 0 3 3]
[化 2 1]



一般式 (8-4)

40

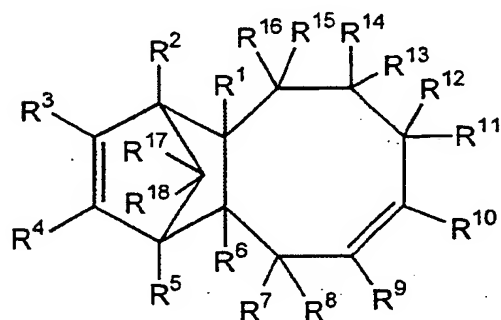
[0 0 3 4]
[化 2 2]



一般式 (8-5)

10

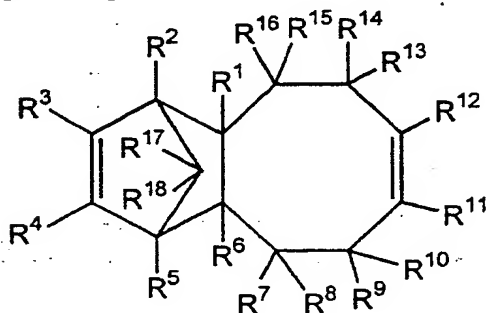
【0035】
【化23】



20

一般式 (8-6)

【0036】
【化24】



30

一般式 (8-7)

【0037】

【式 (8-1) ~ (8-7) において、 $R^1 \sim R^{20}$ は式 (1-1) ~ (1-4) と同じ。
。】

【0038】

40

上記の特定単量体 (a-1) の具体例としては以下のものが挙げられるが、本発明はこれら具体例に限定されるものではない。

トリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカ-3-エン、
1-メチルトリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカ-3-エン、
1-メトキシトリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカ-3-エン、
2-メチルトリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカ-3-エン、
5-メチルトリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカ-3-エン、
6-メチルトリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカ-3-エン、
6-エチルトリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカ-3-エン、
9-メチルトリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカ-3-エン、

50

9-エチルトリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカー3-エン、
 10-メチルトリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカー3-エン、
 10-エチルトリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカー3-エン、
 10-フェニルトリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカー3-エン、
 10-シクロヘキシルトリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカー3-エン、

【0039】

トリシクロ [4. 2. 0. $1^2 \cdot 5$] ノナ-3-エン、
 2-メチルトリシクロ [4. 2. 0. $1^2 \cdot 5$] ノナ-3-エン、
 7-メチルトリシクロ [4. 2. 0. $1^2 \cdot 5$] ノナ-3-エン、
 トリシクロ [4. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] ウンデカー3-エン、

10

【0040】

1-メチルトリシクロ [4. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] ウンデカー3-エン、
 2-メチルトリシクロ [4. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] ウンデカー3-エン、
 2-エチルトリシクロ [4. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] ウンデカー3-エン、
 8-メチルトリシクロ [4. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] ウンデカー3-エン、

【0041】

トリシクロ [6. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] トリデカー3-エン、
 2-メチルトリシクロ [6. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] トリデカー3-エン、
 8-メチルトリシクロ [6. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] トリデカー3-エン

などが挙げられ、これらの中でも、原料として入手しやすく得られる共重合体の耐熱性と 20
 機械特性のバランスの点でトリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカー3-エンが好ましく
 用いられる。

なお、これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0042】

上記の特定単量体 (a-2) の具体例としては以下のものが挙げられるが、本発明はこれ
 ら具体例に限定されるものではない。

トリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカー3, 7-ジエン、
 1-メチルトリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカー3, 7-ジエン、
 2-メチルトリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカー3, 7-ジエン、
 2-エチルトリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカー3, 7-ジエン、
 5-メチルトリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカー3, 7-ジエン、
 6-メチルトリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカー3, 7-ジエン、
 6-エチルトリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカー3, 7-ジエン、
 10-メチルトリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカー3, 7-ジエン、
 10-エチルトリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカー3, 7-ジエン、
 10-フェニルトリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカー3-ジエン、
 10-シクロヘキシルトリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカー3, 7-ジエン、

30

【0043】

トリシクロ [4. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] ウンデカー3, 7-ジエン、
 1-メチルトリシクロ [4. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] ウンデカー3, 7-ジエン、
 2-メチルトリシクロ [4. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] ウンデカー3, 7-ジエン、
 2-エチルトリシクロ [4. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] ウンデカー3, 7-ジエン、
 7-クロロトリシクロ [4. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] ウンデカー3, 7-ジエン、
 7-フロロトリシクロ [4. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] ウンデカー3, 7-ジエン、
 8-メチルトリシクロ [4. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] ウンデカー3, 7-ジエン、
 トリシクロ [4. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] ウンデカー3, 8-ジエン、
 1-メチルトリシクロ [4. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] ウンデカー3, 8-ジエン、
 2-メチルトリシクロ [4. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] ウンデカー3, 8-ジエン、
 2-エチルトリシクロ [4. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] ウンデカー3, 8-ジエン、
 8-メチルトリシクロ [4. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] ウンデカー3, 8-ジエン、

40

50

【0044】

トリシクロ [6. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] トリデカ-3, 11-ジエン、
2-メチルトリシクロ [6. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] トリデカ-3, 11-ジエン、
8-メチルトリシクロ [6. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] トリデカ-3, 11-ジエン、

【0045】

トリシクロ [6. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] トリデカ-3, 10-ジエン、
2-メチルトリシクロ [6. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] トリデカ-3, 10-ジエン、
8-メチルトリシクロ [6. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] トリデカ-3, 10-ジエン、

【0046】

トリシクロ [6. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] トリデカ-3, 9-ジエン、
2-メチルトリシクロ [6. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] トリデカ-3, 9-ジエン、
9-メチルトリシクロ [6. 4. 0. $1^2 \cdot 5$] トリデカ-3, 9-ジエン
などが挙げられ、これらの中でも、原料として入手しやすく得られる共重合体の耐熱性と機械特性のバランスの点でトリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカ-3, 7-ジエンが好ましく使用される。

なお、これらは1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0047】

特定単量体 (a-2) を用いて本発明の付加共重合体を得る場合には、付加重合した後に水素化することによって必要である。該共重合体中にオレフィン性不飽和結合が存在すると、高温下での酸素による酸化や、熱による劣化を受けるため望ましくない。このためこれら付加共重合体は、不飽和結合の90モル%以上、好ましくは95モル%以上、さらに好ましくは99モル%以上が水素化される必要がある。

【0048】

本発明においては、上記の特定単量体 (a-1) および (a-2) を使用することができるが、水素添加反応を必須としない点で、上記特定単量体 (a-1) を用いることが好ましく、中でもトリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカ-3-エンを用いることが最も好ましい。

【0049】

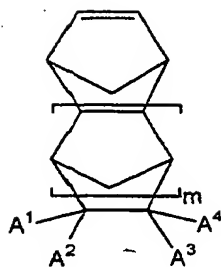
なお、上記の特定単量体 (a-1) および (a-2) には、立体異性体として *endo* 体および *exo* 体が存在する。前述の先行技術においては、エチレンと環状オレフィンとの共重合体において、テトラシクロドデセン類、および芳香族含有ノルボルネン類の *exo* 体含有率の高いものを用いることで機械的強度が向上することが記載されている。ところが驚くべきことに、本発明の共重合体においては先行技術とは全く逆に、*endo* 体の含有する割合が高いものほど、得られる共重合体の強度、特に引っ張り試験にて測定される破断強度、および破断伸びの特性などが優れ、韌性に優れるものであることが明らかとなった。すなわち、本発明の共重合体を製造するにあたり、使用する特定単量体 (a-1) および/または (a-2) 中の *endo* 体の割合は、少なくとも80%モル以上、好ましくは90%モル以上であることが必要である。この割合が80%モル未満では、得られる共重合体の破断強度や破断伸びなどの特性で満足する性能が得られず、韌性が劣り、フィルム、シートなどの成形体が割れやすいものとなる。

【0050】

本発明の環状オレフィン系付加共重合体に含まれる繰返し単位 (b) は、下記一般式 (9) で表される環状オレフィン化合物から選ばれた単量体 (以下、「特定単量体 (b)」という。) を付加重合することにより形成される。

【0051】

【化25】



一般式 (9)

【0052】

10

【式 (9) 中、 $A^1 \sim A^4$ 、 X および m は一般式 (2) と同じ。】

【0053】

このような特定単量体 (b) としては、例えば以下の化合物うちの 1 種、あるいは 2 種以上を併用して使用されるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-プロピルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-ブチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-ヘキシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

20

5-デシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-メチル-5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-フロロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-クロロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5, 6-ジメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-フェニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-シクロヘキシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-シクロオクチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5-インダニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

テトラシクロ [4. 4. 0. 1² · 5 · 1⁷ · 1⁰] ドデカ-3-エン、

30

8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1² · 5 · 1⁷ · 1⁰] ドデカ-3-エン、

8-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1² · 5 · 1⁷ · 1⁰] ドデカ-3-エン。

これらのうち、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンが、付加重合の重合活性が高い点や得られた環状オレフィン系付加共重合体およびその架橋体の線膨張係数が小さくなる点で好ましい。

【0054】

本発明の環状オレフィン系付加共重合体において、繰返し単位 (b) の種類および含有する割合を選択することで、得られる共重合体の物理特性や有機溶剤への溶解度などをコントロールすることができる。例えば、5-ヘキシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンなどのアルキル基を有する環状オレフィンより誘導される繰返し単位を任意に含むことにより、有機溶剤への溶解度やガラス転移温度をコントロールすることができ、かつ、得られるフィルム、シートなどの成形体に柔軟性を付与できる。ただし、その割合が多すぎると、耐熱性や機械的強度の低下、線膨張率の悪化などの問題を生じることがある。繰返し単位 (b) の割合の合計は、全繰返し単位中、10~90モル%、好ましくは20~90モル%、さらに好ましくは30~70モル%である。その割合が90モル%を超えると、破断伸びが小さく、靱性が劣り、フィルムやシートなどの成形体が脆く割れやすいものとなる。一方、10モル%未満であると、25℃の、トルエン、シクロヘキサンまたはこれらの混合溶媒に対する溶解性に問題が生じることがある。

40

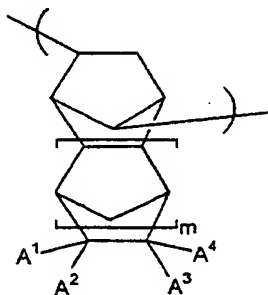
【0055】

特定単量体 (b) を用いて付加重合すると、主として繰返し単位 (b) が形成されるが 50

、その際、下記一般式 (6) で表される繰り返し単位 (d) も生成する。例えば一般式 (9) において m が 0 のとき、繰り返し単位 (b) は、2, 3 付加で重合された繰り返し単位を示し、繰り返し単位 (d) は 2, 7 付加で重合された繰り返し単位を示す。また、一般式 (9) において、 m が 1 のとき、繰り返し単位 (b) は 3, 4 付加で重合された繰り返し単位を示し、繰り返し単位 (d) は 3, 11 付加で重合された繰り返し単位を示す。

【0056】

【化26】



一般式 (6)

【0057】

【式 (6) 中、 $A^1 \sim A^4$ 、および m は一般式 (2) と同じ】

【0058】

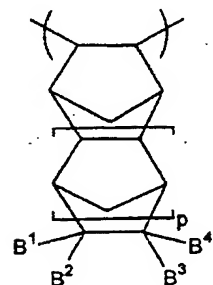
なお、本発明の環状オレフィン系付加共重合体中の繰り返し単位 (d) の定量は困難ではあるが、 ^{13}C -NMR スペクトル (核磁気共鳴スペクトル) の 45-55 ppm に出現する CH 吸収の領域においてみられる強い吸収により、2, 7 付加重合または 3, 11 付加重合で形成される繰り返し単位 (d) の存在が確認できる。

【0059】

また、本発明の環状オレフィン系付加共重合体は、繰り返し単位 (a) および繰り返し単位 (b) 以外に、下記一般式 (3) で表される繰り返し単位 (c) を含むことができる。

【0060】

【化27】



一般式 (3)

【0061】

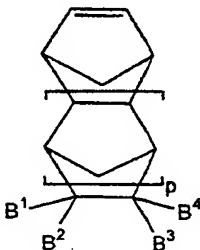
【式 (3) 中、 $B^1 \sim B^4$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1-20 の炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基、加水分解性のシリル基、または $-(\text{CH}_2)_k$ X で表される極性基を示し、 $B^1 \sim B^4$ の少なくとも 1 つは加水分解性のシリル基、または $-(\text{CH}_2)_k$ X で表される極性基から選ばれた置換基である。ここで、X は $-\text{C}(\text{O})\text{OR}^{2,1}$ または $-\text{OC}(\text{O})\text{R}^{2,2}$ であり、 $\text{R}^{2,1}$ 、 $\text{R}^{2,2}$ は炭素数 1-10 の炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基から選ばれた置換基であり、 k は 0-3 の整数である。また、 $B^1 \sim B^4$ は、 B^1 と B^3 または B^2 と B^4 から形成される炭化水素環もしくは複素環などの環構造あるいは B^1 と B^2 または B^3 と B^4 から形成されるアルキリデン基であってもよい。 p は 0-2 の整数を示す。】

【0062】

繰り返し単位 (c) は、下記一般式 (10) で表される環状オレフィン化合物から選ばれた単量体 (以下、「特定単量体 (c)」と言う。) を付加重合することにより形成される。

【0063】

【化28】



10

一般式 (10)

【0064】

【式 (10) において、 $B^1 \sim B^4$ および p は一般式 (3) と同じである。】

【0065】

このような特定単量体 (c) としては、例えば以下の化合物のうちの1種、あるいは2種以上を併用して使用されるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0066】

20

— $(CH_2)_x$ 、 X で表される極性基を有する特定単量体 (c) の例としては、
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-カルボン酸メチル、
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-カルボン酸エチル、
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-カルボン酸ブチル、
 2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-カルボン酸メチル、
 2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-カルボン酸エチル、
 2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-カルボン酸プロピル、
 2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-カルボン酸ブチル、
 2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-カルボン酸トリフロロエチル

30

、
 2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-2-酢酸エチル、
 アクリル酸 2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エニル、
 メタクリル酸 2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エニル、
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸ジメチル、
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸ジエチル、
 8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1². 5. 1⁷. 1⁰]
 ドデカ-3-エン、
 8-メチル-8-カルボキシエチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1². 5. 1⁷. 1⁰]
 ドデカ-3-エン

が挙げられる。

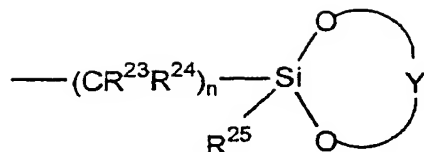
40

【0067】

また加水分解性のシリル基としては一般式 (4) あるいは一般式 (5) で表されるものが望ましく用いられる。

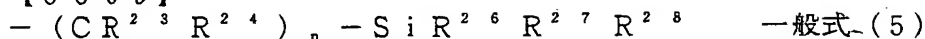
【0068】

【化29】



一般式 (4)

【0069】



【0070】

【式 (4)、式 (5) 中、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数 1~20 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基から選ばれた置換基を示し、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} はそれぞれ独立して、水素原子または炭素数 1~20 のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリロキシ基、およびハロゲン原子から選ばれた置換基であって、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} の少なくとも 1 つはアルコキシ基、アリロキシ基、およびハロゲン原子から選ばれた置換基であり、 n は 0~5 の整数を示す。また、 Y は炭素数 2~20 の脂肪族ジオール、脂環族ジオールあるいは芳香族ジオールの炭化水素残基を示す。]

【0071】

一般式 (4) で表される加水分解性のシリル基を有する特定単量体 (c) の例としては、

5- [1'-メチル-2', 5'-ジオキサー-1'-シラシクロペンチル] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5- [1'-メチル-3', 3', 4', 4'-テトラフェニル-2', 5'-ジオキサー-1'-シラシクロペンチル] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5- [1', 3', 3', 4', 4'-ペンタメチル-2', 5'-ジオキサー-1'-シラシクロペンチル] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5- [1'-フェニル-2', 5'-ジオキサー-1'-シラシクロペンチル] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5- [1'-エチル-2', 5'-ジオキサー-1'-シラシクロペンチル] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5- [1', 3'-ジメチル-2', 5'-ジオキサー-1'-シラシクロペンチル] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5- [1', 3', 4'-トリメチル-2', 5'-ジオキサー-1'-シラシクロペンチル] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5- [1'-メチル-2', 6'-ジオキサー-1'-シラシクロヘキシル] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5- [1'-エチル-2', 6'-ジオキサー-1'-シラシクロヘキシル] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5- [1', 3'-ジメチル-2', 6'-ジオキサー-1'-シラシクロヘキシル] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5- [1', 4', 4'-トリメチル-2', 6'-ジオキサー-1'-シラシクロヘキシル] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5- [1', 4', 4'-トリメチル-2', 6'-ジオキサー-1'-シラシクロヘキシル] メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5- [1', 4', 4'-トリメチル-2', 6'-ジオキサー-1'-シラシクロヘキシル] エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5- [1'-フェニル-4', 4'-ジメチル-2', 6'-ジオキサー-1'-シラシクロヘキシル] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5- [1'-メチル-4'-フェニル-2', 6'-ジオキサー-1'-シラシクロヘキシル] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

5- [3'-メチル-2', 4'-ジオキサー-3'-シラスピロ [5. 5] ウンデシル]

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5- [1'-メチル-4'-エチル-4'-ブチル-2', 6'-ジオキサー1'-シラ
 シクロヘキシル] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5- [1'-メチル-3'; 3'-ジメチル-5'-メチレン-2', 6'-ジオキサー
 1'-シラシクロヘキシル] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5- [1'-フェニル-2', 6'-ジオキサー1'-シラシクロヘキシル] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5- [1'-メチル-3'-フェニル-2', 6'-ジオキサー1'-シラシクロヘキシル] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5- [1', 4', 4'-トリメチル-2', 6'-ジオキサー1'-シラシクロヘキシル] -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5- [1'-メチル-2', 6'-ジオキサー1'-シラシクロヘキシル] -7-オキサ
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5- [1'-メチル-2', 7'-ジオキサー1'-シラシクロヘプチル] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 8- [1', 4', 4'-トリメチル-2', 6'-ジオキサー1'-シラシクロヘキシル] テトラシクロ [4. 4. 0. 1² · 5 · 1⁷ · 1⁰] ドデカ-3-エン、
 8- [1'-メチル-2', 6'-ジオキサー1'-シラシクロヘキシル] テトラシクロ [4. 4. 0. 1² · 5 · 1⁷ · 1⁰] ドデカ-3-エン
 などが挙げられる。

20

【0072】

また、一般式 (5) で表される加水分解性のシリル基を有する特定単量体 (c) の例としては、

5-トリエトキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5-メチルジエトキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5-メチルジメトキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5-ジメチルクロロシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5-メチルジエトキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5-メチルジクロロシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 5-トリプロポキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、
 8-トリエトキシシリルテトラシクロ [4. 4. 0. 1² · 5 · 1⁷ · 1⁰] ドデカ-3-エン

30

などが挙げられる。

【0073】

ここで、加水分解性シリル基、エステル基などの極性基を有する繰返し単位 (c) の含有率を増加させると、他部材との密着性や接着性をさらに向上でき、また、後述する架橋剤を用いることによって本発明の環状オレフィン系付加共重合体を架橋体とすることができる。しかしその反面、極性基を有する繰返し単位 (c) の含有率の増加は、吸水性、誘電率の上昇を招くことになるため、環状オレフィン系付加共重合体中の式 (3) で表される繰返し単位 (c) の割合は、全繰返し単位中30モル%以下、好ましくは0.1

40

1~10モル%、さらに好ましくは1~5モル%とするのが望ましい。
 なお、上記一般式 (5) で表される加水分解性シリル基を有する繰返し単位 (c) は、上記一般式 (4) で表されるシリル基を有する場合に比べ反応性に優れる。逆に、上記一般式 (4) で表される加水分解性シリル基を有する繰返し単位 (c) は、より耐加水分解性に優れるため、当該環状オレフィン共重合体の溶液が貯蔵安定性に優れるものとなる。

また、アクリロイル基もしくはメタアクリロイル基を有する特定単量体 (c) を使用して付加重合し、係るアクリロイル基もしくはメタアクリロイル基を架橋点として利用することもできる。ただし、この場合には、繰返し単位 (a) を与える単量体として特定単量体 (a-1) を使用するなど、得られた共重合体の水素化を実施しなくとも酸素による酸

50

化や熱による劣化を受けにくいような設計をする必要がある。

【0074】

本発明の環状オレフィン系付加共重合体は、さらに「特定の α -オレフィン化合物」を付加重合して得られる繰り返し単位(e)を含むことができる。

このような「特定の α -オレフィン化合物」の具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-メチルプロペン(イソブテン)、トリメチルビニルシラン、トリエチルビニルシラン、スチレン、4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、4-エチルスチレンなどが挙げられる。これらは、1種単独または2種以上を組み合わせ、用いることができる。

【0075】

「特定の α -オレフィン化合物」に由来する繰り返し単位(e)を共重合体に導入することにより、本発明の環状オレフィン系付加共重合体のガラス転移温度を制御することができる。環状オレフィン系付加共重合体中の繰り返し単位(e)の割合は、0~40モル%、好ましくは0~20モル%〔ただし、繰り返し単位(a)+(b)+(c)+(e)=100モル%〕である。繰り返し単位(e)の割合が40モル%を超えると、本発明の環状オレフィン系付加共重合体のガラス転移温度が低くなり、耐熱性が低下する。

【0076】

本発明の環状オレフィン系付加共重合体のガラス転移温度は、動的粘弾性で測定される $T_{an\delta}$ の温度分散のピーク温度で求められる。(貯蔵弾性率: E' 、損失弾性率: E'' 、 $T_{an\delta}=E''/E'$)

上記のようにして測定される本発明の環状オレフィン系付加共重合体のガラス転移温度は、通常、150~450℃、好ましくは200~400℃である。ガラス転移温度が150℃未満である場合、本発明の環状オレフィン系付加共重合体を含む成形体を加工したり使用したりする場合に、熱変形などの問題が生じる可能性が高くなる。一方、450℃を超える場合には、重合体が剛直になり、フィルム、シートに成形した場合、さらに線膨張係数は小さくなるが割れやすく、靱性のないものになる。本発明の環状オレフィン系付加共重合体におけるガラス転移温度は、例えば、繰り返し単位(c)への炭素数4~20の直鎖アルキル置換基の導入など、繰り返し単位(b)および(c)における置換基の選択、および/または繰り返し単位(e)の導入により、制御することができる。

【0077】

本発明の環状オレフィン系付加共重合体の分子量は、 ϕ -ジクロロベンゼンを溶媒とし、120℃で測定されるゲル・パーミエシオンクロマトグラフィーにより、ポリスチレン換算の数平均分子量(M_n)が30,000~500,000、重量平均分子量(M_w)が50,000~1,000,000、好ましくは数平均分子量が50,000~200,000、重量平均分子量が100,000~500,000であることが望ましい。数平均分子量が30,000未満、重量平均分子量が50,000未満では、フィルム、薄膜およびシートとしたときの破壊強度および伸びが不十分で割れやすくなることが多い。一方、数平均分子量が500,000、重量平均分子量が1,000,000を超えると、キャストフィルムの製膜時、溶液粘度が高くなり、溶液中での貯蔵安定性が劣り、取扱いが困難となる場合がある。

【0078】

また、本発明の環状オレフィン系付加共重合体の線膨張係数は、70ppm/℃以下、好ましくは60ppm/℃以下である。本発明の環状オレフィン系付加共重合体における線膨張係数は、繰り返し単位(b)あるいは繰り返し単位(c)上の置換基の選択、共重合体中に含有される各繰り返し単位の割合により変化するが、70ppm/℃を超えると、特にフィルムやシートとして用いた場合に温度変化の大きい使用環境において寸法変化に伴う変形などの問題が発生する場合があります。

【0079】

本発明の環状オレフィン系付加共重合体は、特定単量体(a-1)および/または(a-2)、および特定単量体(b)を必須とし、さらに、必要に応じて用いられる特定単量体

(c) および／または特定の α -オレフィン化合物を、ニッケル化合物を触媒成分として付加共重合することにより製造される。以下、その製造法について説明する。

【0080】

重合触媒としては、

(A)：下記1)～3)で示された成分を含む多成分触媒

- 1) ニッケル化合物
- 2) 超強酸、ルイス酸およびイオン性ホウ素化合物から選ばれた化合物
- 3) 有機アルミニウム化合物

または、

(B) 少なくとも1つのニッケル-炭素間のシグマ結合を有し、超強酸アニオンを対アニオンとするニッケル錯体が用いられるが、(A)の多成分系触媒が煩雑な合成の工程を経る必要がないので好ましい。

【0081】

(A)：多成分系触媒は、以下の1)、2)および3)を含む成分から構成される。

- 1) ニッケル化合物：以下に挙げる群から選ばれた少なくとも1種の化合物
 - ・ニッケルの、有機カルボン酸塩、有機亜リン酸塩、有機リン酸塩、有機スルホン酸塩、 β -ジケトン化合物などから選ばれた化合物。例えば、酢酸ニッケル、オクタン酸ニッケル、2-エチルヘキサノ酸ニッケル、ナフテン酸ニッケル、オレイン酸ニッケル、パーサチック酸ニッケル、ジブチル亜リン酸ニッケル、ジブチルリン酸ニッケル、ジオクチルリン酸ニッケル、リン酸ジブチルエステルのニッケル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ニッケル、p-トルエンスルホン酸ニッケル、ビス(アセチルアセトナート)ニッケル、ビス(エチルアセトアセテート)ニッケルなど。

・上記のニッケルの有機カルボン酸塩を六フッ化アンチモン酸、四フッ化ホウ素酸、トリフロロ酢酸、六フッ化アセトンなどの超強酸で変性した化合物、

・ニッケルのジエンもしくはトリエン配位錯体、例えば、

ジクロロ(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル、

[$(\eta^5$ -クロチル)(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル]ヘキサフルオロホスフェート、およびそのテトラフルوروبレート、テトラキス[3, 5-ビス(トリフルロメチル)]ボレート錯体、

(1, 5, 9-シクロドデカトリエン)ニッケル、ビス(ノルボルナジエン)ニッケル、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル

などのニッケル錯体、

ニッケルにP、N、Oなどの原子を有する配位子が配位した錯体、例えば、

ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジクロライド、

ビス(トリフェニルホスフィン)ニッケルジプロマイド、

ビス[トリ(2-メチルフェニル)ホスフィン]ニッケルジクロライド、

ビス[トリ(4-メチルフェニル)ホスフィン]ニッケルジクロライド、

ビス[N-(3-tert-ブチルサリシリデン)フェニルアミネート]ニッケル、

$\text{Ni}[\text{PhC}(\text{O})\text{CH}](\text{Ph})$ 、

$\text{Ni}[\text{OC}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PPh}](\text{H})(\text{PCy}_3)$ 、

$\text{Ni}[\text{OC}(\text{O})(\text{C}_6\text{H}_4)\text{P}](\text{H})(\text{PPh}_3)$ 、

ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケルと $\text{PhC}(\text{O})\text{CH}=\text{PPh}_3$ との反応物

[2, 6-(i-Pr)₂C₆H₃N=CHC₆H₃(O)(Anth)](Ph)(PPh₃)Niなどのニッケル錯体(ここで、Anth: 9-anthracenyl、Ph: phenyl、Cy: cyclohexyl)

が挙げられる。

【0082】

2) 超強酸、ルイス酸化合物およびイオン性ホウ素化合物から選ばれた化合物

超強酸としては、例えば、ヘキサフルオロアンチモン酸、ヘキサフルオリン酸、ヘキサフル 50

ロ砒酸、トリフロロ酢酸、フロロ硫酸、トリフロロメタンスルホン酸、テトラフロロホウ酸、テトラキス（ペンタフロロフェニル）ホウ酸、テトラキス〔3, 5-ビス（トリフロロメチル）フェニル〕ホウ酸、p-トルエンスルホン酸、ペンタフロロプロピオン酸などが挙げられる。

ルイス酸化合物としては、例えば、三フッ化ホウ素とエーテル、アミン、フェノールなどとの錯体、三フッ化アルミニウムのエーテル、アミン、フェノールなどの錯体、トリス（ペンタフロロフェニル）ボラン、トリス〔3, 5-ビス（トリフロロメチル）フェニル〕ボラン、などのホウ素化合物、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムフロ
10 ライド、トリ（ペンタフロロフェニル）アルミニウムなどのアルミニウム化合物、ヘキサフロロアセトン、ヘキサクロロアセトン、クロラニル、ヘキサフロロメチルエチルケトンなどのルイス酸性を示す有機ハロゲン化合物、その他、四塩化チタン、ペンタフロロアンチモンなどのルイス酸性を示す化合物などが挙げられる。

イオン性ホウ素化合物としては、例えば、トリフェニルカルベニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、

トリフェニルカルベニウムテトラキス〔3, 5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕ボレート、

トリフェニルカルベニウムテトラキス（2, 4, 6-トリフルオロフェニル）ボレート、
トリフェニルカルベニウムテトラフェニルボレート、

トリブチルアンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、
20 N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、

N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、

N, N-ジフェニルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート

などが挙げられる。

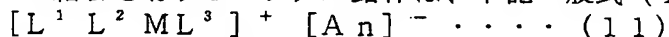
【0083】

3) 有機アルミニウム化合物

例えば、メチルアルモキサン、エチルアルモキサン、ブチルアルモキサンなどのアルキルアルモキサン化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムフルオライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアル
30 ミニウムジクロライドなどのアルキルアルミニウム化合物およびハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、または上記アルキルアルモキサン化合物と上記アルキルアルミニウム化合物との混合物などが好適に使用される。特に、メチルアルモキサン、またはメチルアルモキサンを含む有機アルミニウム成分が、極性基を含む特定単量体(c)を用いる場合において重合活性の低下が少なく、最も好ましい。

【0084】

(B) 超強酸アニオンを対アニオンとして有し、少なくとも一つのニッケル-炭素間のシグマ結合を有するニッケル錯体は、下記一般式(11)で表される。



〔式(11)中、Mはニッケル原子を表す。L¹, L², L³はMの配位子を示し、少なく
40 とも1個の配位子の炭素原子がσ結合によりニッケル原子と結合しており、その他は炭素数6~12のシクロアルカジエン、ノルボルナジエン、炭素数10~20のシクロアルカトリエン、炭素数6~20の芳香族化合物から選ばれた化合物を示す。また、[An]⁻は超強酸に由来する非配位性、あるいは弱配位性の対アニオンを示す。対アニオン[An]⁻としては、BF₄⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、SO₃F⁻、AlF₃SO₃CF₃⁻、AsF₆⁻、SbF₆⁻、AsF₆⁻、CF₃CO₂⁻、C₂F₅CO₂⁻、CH₃C₆H₄SO₃⁻、B〔C₆F₅〕₄⁻、B〔3, 5-(CF₃)₂C₆H₃〕₄⁻であることが好ましい。〕

【0085】

上記一般式(11)で表される化合物の具体例としては、

$[(\eta^3\text{-crotyl})\text{Ni}(\text{cycloocta-1,5-diene})][\text{B}(\text{3,5-(CF}_3)_2\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 、
 $[(\eta^3\text{-crotyl})\text{Ni}(\text{cycloocta-1,5-diene})][\text{PF}_6]$ 、
 $[(\eta^3\text{-allyl})\text{Ni}(\text{cycloocta-1,5-diene})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ 、
 $[(\eta^3\text{-crotyl})\text{Ni}(\text{cycloocta-1,5-diene})][\text{SbF}_6]$ 、

などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0086】

10

これら触媒成分は、以下の範囲の使用量で用いられる。

ニッケル化合物は、単量体1モルに対して0.02～100ミリモル原子、有機アルミニウム化合物はニッケル1モル原子に対し1～5,000モル、超強酸はニッケル1モル原子に対して0.2～5.0モルである。ルイス酸はニッケル1モル原子に対し、0～50モルである。または、単量体1モルに対してニッケル化合物0.02～100ミリモル原子、有機アルミニウム化合物はニッケル1モル原子に対し、1～5,000モル、イオン性ホウ素化合物はニッケル1モル原子に対して0.2～5.0モルである。

【0087】

本発明の(A)多成分触媒における1)ニッケル化合物として、超強酸で変性されたニッケル化合物を用いる場合には、必ずしもルイス酸を必要としないが、ルイス酸を添加した方が重合活性がより向上する。また、塩素を含むハロゲン化有機アルミニウム化合物を有機アルミニウム成分として用いた場合は、必ずしもルイス酸の添加は必要としない。また、本発明の触媒成分として、(A)多成分系触媒では超強酸、ルイス酸およびイオン性ホウ素化合物から1種または2種以上選ばれた化合物の添加、(B)単成分系触媒では超強酸に由来する非配位性、あるいは弱配位性の対アニオンが必要である。これらの触媒を用いることにより、本発明の共重合体中に特定単量体(b)に由来する2,7位による付加重合、あるいは3,11位による付加重合により生成する繰返し単位(d)が観測され、共重合体は25℃での、トルエン、シクロヘキサン、またはこれら混合溶媒への溶解性が向上する。

20

【0088】

30

本発明の環状オレフィン系付加共重合体は、上記(A)多成分系触媒または(B)単成分系触媒を用い、シクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロペンタンなどの脂環式炭化水素溶媒、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素溶媒、トルエン、ベンゼン、キシレン、メシチレンなどの芳香族炭化水素溶媒、クロロメタン、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,1-ジクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロシクロペンタン、クロロシクロヘキサン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素溶媒などから1種または2種以上選ばれた溶媒中で重合を行うことができる。これらの中でも汎用性などの観点から、トルエン、シクロヘキサン、ジクロロメタン、あるいはこれらからなる混合溶媒が望ましく用いられる。

【0089】

40

重合の方法としては、窒素、またはアルゴン雰囲気下で反応容器に溶媒、特定単量体(a)および(b)、および必要に応じて特定単量体(c)、さらに必要に応じて特定の α -オレフィン化合物、必要に応じて分子量調節剤を仕込み、-20℃から100℃の範囲の温度に重合系を設定する。次に、上記触媒成分を添加して-20℃から100℃の範囲で重合を行う。溶媒/モノマーの重量比は、1～20の範囲で行われる。共重合体の分子量は、重合触媒の量や分子量調節剤の添加量、重合体への転化率および重合温度によって調節される。分子量調節剤としては、1-ヘキセン、1-オクテンなどの α -オレフィン、スチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、1-ビニルナフタレン、ジビニルベンゼンなどの芳香族ビニル化合物、シクロオクタジエン、シクロドデカトリエンなどの環状非共役ポリエン、ジフェニルジヒ

50

ドロシラン、水素などが用いられ、好ましくは芳香族ビニル化合物が使用される。重合の停止は、水、アルコール、有機酸、炭酸ガスなどから選ばれた化合物により行われる。触媒残さの分離・除去は、公知の方法を適宜用いてよく、例えば、重合体溶液にマレイン酸、フマル酸、シュウ酸、リンゴ酸などから選ばれた有機酸の水／アルコール混合物を添加して、水層と分離するなどの方法がある。また、触媒残さは、ケイソウ土、アルミナ、シリカなどの吸着剤を用いての吸着除去やフィルターなどによるろ過分離などによって除去してもよい。

重合体は、重合体溶液をメタノール、エタノール、イソプロパノールなどから選ばれたアルコール中に入れて、凝固し、減圧乾燥することにより得られる。この工程で、重合体溶液に残存する未反応単量体も除去される。

10

【0090】

上記の特定単量体(a-2)を1種以上を含んでなる単量体を用いて重合して得られる、オレフィン性不飽和結合を有する付加共重合体は、次のような触媒および条件により水素化される。

水素化触媒としては、ニッケル、ロジウム、パラジウム、白金などがシリカ、ケイソウ土、アルミナ、活性炭などの固体上に担持された不均一系触媒や、チタン、ニッケル、パラジウム、コバルトなどの化合物と有機金属化合物とを組み合わせる均一系の触媒、ルテニウム、オスミウム、ロジウム、イリジウムなどの錯体からなる触媒などから選ばれたものが好適に使用される。溶媒としてはトルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリンなどの芳香族炭化水素、シクロヘキサン、メチルペンタン、メチルシクロヘキサン、デカリンなどの脂環族炭化水素、必要に応じて、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ブチルエーテルなどのエーテル類などを用い、条件は、水素圧0.5～15MPa、20～200℃の範囲で適宜選択される。

20

水素化された共重合体は、重合の後処理と同様にして、有機酸や吸着剤などを用いて触媒残さが除去され、スチームやアルコールを用いての凝固を行い、分離・乾燥して、重合体は回収される。

【0091】

本発明の環状オレフィン系付加共重合体は、公知の環状オレフィン系開環(共)重合体の水素化体や環状オレフィンとエチレンとの付加共重合体などと配合された、重合体ブレンド組成物とすることもできる。重合体ブレンド組成物とすることにより、本発明の環状オレフィン系付加共重合体の靱性を損なうことなく、そのガラス転移温度を調節することができ、熱処理によるフィルム、シートなどの成形体の光学特性の制御・修正や射出成形、圧縮成型などを可能なものにする。また、本発明の環状オレフィン系付加共重合体は、脂環式炭化水素構造を有する石油樹脂類、水素化されたスチレン系樹脂などともブレンドでき、それにより透明性を保持して、軟化温度、複屈折などを制御することができる。

30

【0092】

このような組成物において、本発明の環状オレフィン系付加共重合体と上記の水素化された開環(共)重合体との配合割合は、本発明の環状オレフィン系付加共重合体の該組成物中の割合が、10～90重量%、好ましくは20～80重量%、さらに好ましくは30～70重量%である。

40

【0093】

本発明の環状オレフィン系付加共重合体には、公知の酸化防止剤、例えば、

2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、
4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、
1, 1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、
2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、
2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、
ペンタエリスリチルテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

などのフェノール系あるいはヒドロキノン系酸化防止剤を添加することができる。

50

さらに、

トリス(4-メトキシ-3, 5-ジフェニル)ホスファイト、

トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、

トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、

ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、

ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、

などのリン系酸化防止剤を配合して、酸化安定性を向上させることができる。

これら化合物の中で、分解温度(5%重量減少)が250℃以上の化合物が好ましい。

また、これら酸化防止剤を添加する場合は、環状オレフィン系付加重合体100重量部当たり、0.05~5.0重量部の範囲で添加される。

【0094】

本発明の環状オレフィン系付加重合体は、また、以下に示す方法を用いて、架橋性組成物、および架橋体とすることができる。

1) ラジカルにより架橋させるものにあつては、次の組成物および架橋方法がとられる。その際、メタアクリロイル基、あるいはアクリロイル基を側鎖置換基に有する繰り返し単位(c)を用いた環状オレフィン系付加重合体にあつては、さらに容易に架橋体とすることができる。

a) 過酸化物、あるいはアゾ化合物と配合された組成物、および熱や活性光線などを用いて発生させたラジカルにより該組成物を架橋する方法。

b) 過酸化物および還元性の金属化合物との組成物、およびレドックス反応により発生させたラジカルにより該組成物を架橋する方法。

2) 繰り返し単位(c)として加水分解性シリル基を有するものを用いた共重合体を加水分解、縮合反応により架橋させるものにあつては、次の組成物が用いられる。

a) スズ、アルミニウム、亜鉛、チタニウム、アンチモンなどの金属の酸化物、アルコキシド、フェノキシド、 β -ジケトネート、アルキル化物、ハロゲン化物、有機酸塩などの組成物。

b) BF_4 、 PF_4 、 AsF_6 、 SbF_6 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ などから選ばれた対アニオンを有する芳香族スルホニウム塩、芳香族アンモニウム塩、芳香族ピリジニウム塩、芳香族ホスホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、ヒドラジニウム塩、フェロセニウム塩など、加熱することにより酸としての作用する化合物との組成物。c) トリアルキル亜リン酸エステル、トリアリール亜リン酸エステル、ジアルキル亜リン酸エステル、モノアルキル亜リン酸エステル、次亜リン酸エステル、有機カルボン酸の第2級または第3級アルコールのエステル、有機カルボン酸のヘミアセタールエステル、有機カルボン酸のトリアルキルシリルエステル、アルキルスルホン酸の単環または多環シクロアルキルエステル、アルキルアリールスルホン酸の単環または多環シクロアルキルエステルなどの水または水蒸気の下で加熱することにより酸としての作用する化合物との組成物。

d) g線、h線、i線など、紫外線、遠紫外線、X線、電子線などの光線の照射により、プレステッド酸、あるいはルイス酸を生成するジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、アルセニウム塩、オキシニウム塩などのオニウム塩、ハロゲン含有オキサジアゾール化合物、ハロゲン含有トリアジン化合物、ハロゲン含有アセトフェノン化合物、ハロゲン含有ベンゾフェノン化合物などのハロゲン化有機化合物、キノンジアジド化合物、 α 、 α -ビス(スルホニル)ジアゾメタン化合物、 α -カルボニル- α -スルホニル-ジアゾメタン化合物、スルホニル化合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物などの光酸発生剤との組成物。

3) 繰り返し単位(c)としてエステル基を有するものを用いた共重合体にあつては、1分子あたりに水酸基を2~4個有する多価アルコール化合物、および触媒として上記2)のa)に記載した金属化合物との組成物をエステル交換反応により架橋することにより、架橋体とすることができる。

【0095】

20

30

40

50

これらの過酸化物、アゾ化合物、および2)のa)～d)の金属化合物、酸発生のエステル化合物、熱酸発生剤、光酸発生剤、多価アルコール化合物などから選ばれた化合物を本発明の環状オレフィン系付加共重合体と配合し、架橋性組成物とすることにより、10～280℃という比較的、温和な温度条件で短時間で環状オレフィン系付加共重合体の架橋体を得ることができる。特に、2)のc)水または水蒸気の存在下で加熱することにより酸として作用する化合物を用いると、組成物のポットライフが長くなり貯蔵安定性が優れるばかりでなく、水または水蒸気の存在下で組成物を加熱処理して得られた架橋体の寸法安定性や耐溶剤・薬品性などの特性が優れたものになり好ましい。

本発明の架橋体は、環状オレフィン系付加重合体の優れた光学特性を維持し、さらに、架橋されているため、耐熱性がより高まり、未架橋のものより低い線膨張係数を示し、破断強度、破断伸び、耐溶剤・薬品性、耐液晶性が優れたものとなる。 10

【0096】

上記の架橋用に用いられる化合物は、本発明の環状オレフィン系付加共重合体100重量部当たり、0.0001～5.0重量部の範囲で配合して用いられる。

【0097】

本発明の架橋性組成物としては、さらに、ケイ素、チタン、アルミニウム、ジルコニウムから選ばれた金属のアルコキシド化合物、あるいはアリロキシド化合物、およびこれら金属のアルコキシド化合物の縮合度が3～30である縮合体から選ばれた、少なくとも1種の化合物を配合することにもできる。このような化合物を配合することにより、架橋体とした際に寸法安定性や耐溶剤・薬品性の向上に有効な架橋構造を得やすくなる。具体的な例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、ジシクロヘキシルジメトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、ビスシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルトリメトキシシラン、2-ビスシクロ[2.2.1]ヘプテン-5-イルトリメトキシシラン、アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリエトキシド、チタンテトラエトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、およびこれらの縮合度が3～30である縮合体などを挙げることができる。また、メタクリロイル基、アクリロイル基などのラジカル重合性のある置換基を有するシラン化合物、およびラジカル発生剤との組成物とし、光あるいは熱を用いて架橋した架橋体とすることができる。 20 30

【0098】

上記のケイ素、チタン、アルミニウム、ジルコニウムから選ばれた金属のアルコキシド化合物あるいはアリロキシド化合物、もしくはそれらの縮合度が3～30である縮合体との組成物においては、本発明の環状オレフィン系付加共重合体100重量部当たり、好ましくは5～60重量部の範囲で配合される。

【0099】

また、上記ケイ素、チタン、アルミニウム、ジルコニウムから選ばれた金属のアルコキシド化合物あるいはアリロキシド化合物、もしくはそれらの縮合度が3～30である縮合体に加え、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニアなどの平均粒径が100nm以下の金属酸化物の粒子あるいはコロイド状粒子を配合した組成物とし、さらに架橋体としてもよい。 40

【0100】

上記金属酸化物の配合量（コロイド状粒子においては固形分換算の配合量）は、本発明の環状オレフィン系付加共重合体100重量部当たり、1～40重量部配合される。その配合量が1重量部未満の場合には、架橋して得られる架橋体の硬度、弾性率、線膨張率において金属酸化物による改良の効果が不十分である。一方、40重量部を超える場合には、架橋して得られる架橋体が脆くなる場合がある。

【0101】

本発明の環状オレフィン系付加共重合体（組成物）は、炭化水素溶媒、ハロゲン化炭化水 50

素溶媒、あるいはこれらからなる混合溶媒から選ばれた溶媒に該共重合体（組成物）を溶解させ、スチールベルトやキャリアフィルムなどの上に塗工あるいは流延し、その後乾燥工程を経て成形品を得る溶液キャスト法により、薄膜、フィルムあるいはシートとすることができる。また、これら溶媒に共重合体（組成物）を膨潤させた後、押し出し機で溶媒を蒸発させながら、該共重合体（組成物）を薄膜、フィルム、シートに成形・加工することもできる。また、他の熱可塑性樹脂と配合した重合体ブレンド組成物とすることで、溶融押し出し機などを使用する溶融押出法により、薄膜、フィルムあるいはシートとすることもできる。

また、本発明の環状オレフィン系付加共重合体および加水分解性シリル基、エステル基を有する環状オレフィン系付加共重合体（組成物）は、他素材との密着性や接着性に優れるため、薄膜状のコーティング材や接着剤としても有用である。 10

【0102】

本発明の環状オレフィン系付加共重合体、その組成物およびその架橋体を含むフィルムまたはシートは、基板上へのTFT（薄膜トランジスター）形成における、露光、現像、エッチングなどの工程で基板材料に要求される耐熱性、耐洗浄液性、透明性、接着・密着性、寸法安定性やさらに液晶注入時の耐液晶性などを満足させることができるので、液晶表示素子やエレクトロルミネッセンス表示素子などの平面ディスプレイ用の基板として使用する光学材料として有用である。

【0103】

また、本発明の環状オレフィン系付加共重合体、その組成物、その架橋体、および本発明の組成物を含む材料は、優れた光学透明性、低複屈折率、耐熱性、接着・密着性、低吸湿性を有するので、導光板、偏光フィルム、表面保護フィルム、光拡散フィルム、位相差フィルム、透明導電性フィルム、反射防止フィルム、OHPフィルム、光ディスク、光ファイバー、レンズなどに使用する光学材料として有用である。さらには、電子部品、コーティング剤、接着剤、さらに医療容器、容器などとしても有用である。 20

【0104】

【実施例】

以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限を受けるものではない。

なお、部および％は特に断らないかぎり、重量基準である。 30

また、分子量、熱安定性試験による色相変化、全光線透過率、ガラス転移温度、線膨張係数、接着・密着性、トルエン膨潤度、引っ張り強度、伸び、溶液粘度、溶解性テストは、下記の方法で測定した。

(1) $^1\text{H-NMR}$:

ベンゼン- d_6 、およびo-ジクロロベンゼンの混合溶媒中（体積比60/40）、必要に応じて加温し、共鳴周波数270MHzにおいて測定した。

(2) 重量平均分子量、数平均分子量 :

ウオターズ（WATERS）社製150C型ゲル・パーミエーションクロマトフィー（GPC）装置で東ソー（株）製Hタイプカラムを用い、o-ジクロロベンゼンを溶媒として、120℃で測定した。得られた分子量は標準ポリスチレン換算値である。 40

【0105】

(3) 熱安定性試験による色相変化 :

空気中にて240℃で1時間フィルムを加熱処理し、処理前後のフィルムについて、JIS K7105に従って黄色度（YI値）を透過光で測定し、その変化（ ΔYI ）にて評価した。

(4) 全光線透過率 :

ASTM-D1003に準拠し、厚さが150 μm のフィルムにして、全光線透過率を測定した。

(5) $\text{Tan}\delta$ のピーク温度（ガラス転移温度） :

動的粘弾性の $\text{Tan}\delta$ （貯蔵弾性率 E' と損失弾性率 E'' との比 $E''/E' = \text{Tan}\delta$ ） 50

のピーク温度で重合体のガラス転移温度を測定した。動的粘弾性の測定はレオバイロン DDV-01FP (オリエンテック製) を用い、測定周波数が 10 Hz、昇温速度が 4 °C / 分、加振モードが単一波形、加振振幅が 2.5 μ m のものを用いて得られる Tan δ の温度分散のピーク温度で求めた。

【0106】

(6) 線膨張係数: TMA (Thermal Mechanical Analysis) / SS6100 (セイコーインスツルメント社製) を用いて試料形状 膜厚 100 μ m、幅 3 mm、長さ 10 cm 以上、チャック間距離 10 mm で試料を固定し室温から 200 °C 程度まで、一旦、昇温して残留ひずみをとった後、室温から 3 °C / min. で昇温し、チャック間距離の伸びから線膨張係数を求めた。

10

【0107】

(7) 接着性・密着性:

10 cm \times 10 cm の試験片にアルミニウムを蒸着し、この蒸着膜に対して、カッターにより、1 mm \times 1 mm の基盤目が 10 個 \times 10 個、形成されるように、切り込みを入れ、セロハンテープによる剥離試験を行い、25 ブロック中における剥離したブロックの数を測定した。

(8) トルエン膨潤度:

厚さ約 50 ~ 250 μ m、縦横 2 cm \times 2 cm のフィルムを 25 °C のトルエンに 3 時間浸漬し、浸漬前後のフィルム重量を測定し、下記式で膨潤度を算出した。

トルエン膨潤度 (%) = (トルエン浸漬後の重量 / トルエン浸漬前の重量) \times 100

20

(9) 破断強度および破断伸び:

JIS K7113 に準じて、試験片を引っ張り速度 3 mm / min. で測定した。

(10) 共重合体および共重合体組成物の溶液粘度

共重合体および共重合体組成物の溶液粘度は、東機 (TOKI) 産業 (株) 製、RE80 L 型回転式粘度計、ローターとして 3° \times R14 を用いて、25 °C で測定した。

(11) 共重合体の溶解性テスト

100 ミリリットルガラス製バイアル瓶中にて、共重合体 5 g と溶媒 50 ミリリットルとを混合し、50 °C で 2 時間攪拌した。その後 1 時間かけて 25 °C まで冷却し、瓶中のポリマー溶液の様子を観察した。

○・・・ 溶解 (不溶分 0.1 % 未満)

30

△・・・ 一部溶解 (不溶分 0.1 ~ 95 %)

×・・・ 不溶 (不溶分 95 % 以上)

●・・・ 120 °C 以上加熱下でのみ溶解 (不溶分 0.1 % 未満)

▲・・・ 120 °C 以上加熱下でのみ一部溶解 (不溶分 0.1 ~ 95 %)

(12) 未反応単量体の分析

重合反応溶液の一部を採取し、標準物質としてテトラリンを添加、過剰のイソプロピルアルコールにて凝固した。島津製作所製 GC-14B ガスクロマトグラフ装置を使用し、カラムとして GLサイエンス社製 TC-1 キャピラリーカラム (膜厚 1.0 μ m、内径 0.25 mm、長さ 60 m、カラム温度 200 °C) を用い、凝固後の上澄みに残存する未反応単量体を定量し、共重合体中に含まれる各単量体成分の含量を算出した。

40

なお、原料として使用した単量体も同様の分析条件でガスクロマトグラフィー分析を行った。

【0108】

合成例

endo-トリシクロ [4.3.0.1²:⁵] デカー-3, 7-ジエンは、市販のものを減圧蒸留にて精製して使用した。ガスクロマトグラフィーにより分析される endo/exo 比は 99/1 以上であった。

endo-トリシクロ [4.3.0.1²:⁵] デカー-3-エンは、米国特許第 4,139,569 号明細書、および Macromol. Chem. Vol. 95, 179 (1966) に記載の方法を参考に合成し、理論段数が 40 段の蒸留装置を用いた減圧蒸留で精

50

製し、純度99%以上、endo/exo=90/10、あるいはendo/exo=96/4で得られたものを使用した。

exo-トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカー3,7-ジエンは、J. Am. Chem. Soc., 69, 2553 (1947) および Synthesis 105 (1975) を参考に合成し、減圧蒸留により精製し純度99%以上、endo/exo=4/96で得られたものを使用した。

exo-トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカー3-エンはJ. Am. Chem. Soc., 69, 2553 (1947)、J. Am. Chem. Soc. Vol. 82, 2351 (1960)、および Synthesis 105 (1975) に記載の方法を参考に合成し、減圧蒸留し純度99%以上、endo/exo=10/90で得られたものを使用した。 10

endo-トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]ウンデカー3,7-ジエンは、ジシクロペンタジエンと1,3-シクロヘキサジエンとを公知の手法を用いてDiels-Alder反応を行い、減圧蒸留により精製することで、純度99%以上、endo/exo=85/15で得られたものを使用した。

endo-トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]トリデカー3,11-ジエンは、ジシクロペンタジエンと1,3-シクロオクタジエンとを公知の手法を用いてDiels-Alder反応を行い、減圧蒸留により精製することで、純度99%以上、endo/exo=80/20で得られたものを使用した。

【0109】 20

実施例1

ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンを47グラム(500ミリモル)、endo-トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカー3,7-ジエンを66グラム(500ミリモル)、1-ヘキセンを0.42g(5ミリモル)、溶媒としてトルエン480g、シクロヘキサン85gを2Lのステンレス製反応器に窒素下で仕込んだ。

オクタン酸ニッケルのヘキサン溶液とヘキサフロロアンチモン酸を-10℃、モル比1:1で反応させ、副生するビス(ヘキサフロロアンチモン酸)ニッケル、[Ni(SbF₆)₂]の沈殿をろ過で除去し、トルエンで希釈した。得られたオクタン酸ニッケルのヘキサフロロアンチモン酸変性体をニッケル原子として0.40ミリモル、三フッ化ホウ素エチルエーテラート1.2ミリモル、メチルアルモキサン8.0ミリモル、1,5-シクロオクタジエン0.4ミリモル、メチルトリエトキシシラン8.0ミリモルを、メチルトリエトキシシラン、1,5-シクロオクタジエン、メチルアルモキサン、三フッ化ホウ素エチルエーテラート、オクタン酸ニッケルのヘキサフロロアンチモン酸変性体の順に仕込み、重合を開始した。30℃で3時間重合を行い、メタノールを添加して重合を停止した。単量体の共重合体への転化率は73%であった。 30

共重合体溶液にシクロヘキサン480gを加えて希釈し、そこに水660ml、乳酸48ミリモルを加え、十分に攪拌混合した後、共重合体溶液と水相を静置分離した。触媒成分の反応物を含む水相を除去し、共重合体溶液を4Lのイソプロピルアルコールに入れて共重合体を凝固し、未反応単量体および触媒残さを除去した。凝固した共重合体を乾燥し、共重合体Aを75g得た。該共重合体の¹H-NMR測定および未反応単量体のガスクロマトグラフィー分析により、共重合体A中のendo-トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカー3,7-ジエンに由来する構造単位の含有量は、37モル%であった。(5.5~6.2ppmのトリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカー3,7-ジエンに由来するシクロペンテン環オレフィン構造由来の吸収と0.7~3.3ppmのノルボルネン環の全プロトンの比から、共重合体A中のトリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカー3,7-ジエンに由来する構造の割合を求め、さらに、仕込みおよびガスクロマトグラフィー分析により求めた未反応のendo-およびexo-トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカー3,7-ジエンの量から、共重合体A中のendo-トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカー3,7-ジエンに由来する構造の割合を求めた。以下の実施例、比較例でも同様の方法を用いた。) 40 50

また、共重合体Aのポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n) は82,000、重量平均分子量 (M_w) は151,000で、 M_w/M_n は1.8であった。

【0110】

この共重合体A 30 gを、シクロヘキサン 285 gおよびトルエン 285 gの混合溶媒に溶解し、2リットルの耐圧反応器で $RuHCl(CO)[PPh_3]_3$ で表されるルテニウム触媒 2.2 mgを用いて、180℃、4時間、水素圧 8 MPaで水素化を行った。水素をバージ後、重合体溶液にケイソウ土 (ラヂオライト # 800 : 昭和化学工業社製) を50 g添加し、60℃で2時間攪拌後、ケイソウ土をろ別した。ろ別後の水素化された重合体溶液を乳酸水溶液にて洗浄して触媒残さを除去、イソプロピルアルコールにより凝固を行い、水素化された重合体AH 25 gを得た。¹H-NMR測定から求められた重合体AHの水素化率は99%であった。図1に重合体AHの¹H-NMRスペクトルを示す。また、重合体AHの溶解性テストの結果を表1に示す。

次に、水素化された重合体AH 10 gをシクロヘキサン 35.5 gに溶解して、酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキス [3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] を重合体100部に対して1.0部添加した。この重合体溶液よりキャスト法にてフィルムを作成し、150℃で2時間、さらに真空下200℃で1時間乾燥して、厚さ150 μmのフィルムAH-1を作製した。表2に示した評価結果の通り、高温での変色が少なく、破断強度/破断伸びに優れたものであった。

【0111】

比較例 1

水素化されていない共重合体A 10 gをシクロヘキサン 35.5 gに溶解し、酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキス [3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] を共重合体100部に対して1.0部添加した。この重合体溶液よりキャスト法にてフィルムを作成し、150℃で2時間、さらに真空下200℃で1時間乾燥して、厚さ150 μmのフィルムA-1を作製した。表2に示した評価結果より、AH-1と比較して明らかに耐熱劣化性および破断強度/破断伸びに劣るものであった。

【0112】

実施例 2

単量体としてビシクロ [2.2.1]ヘプト-2-エンを625ミリモル、endo-トリシクロ [4.3.0.1^{2,5}]デカー-3,7-ジエンを587ミリモル、5-トリエトキシシリルビシクロ [2.2.1]ヘプト-2-エンを37ミリモル用いた以外、実施例1と同様に重合を行い、62%の転化率で共重合体Bを得た。共重合体B中のendo-トリシクロ [4.3.0.1^{2,5}]デカー-3,7-ジエンに由来する構造単位の割合は37モル%であった。また、¹H-NMRスペクトルから求められた5-トリエトキシシリルビシクロ [2.2.1]ヘプト-2-エンに由来する構造単位の割合は3.0モル%であった (3.7~4.1 ppmのSi-O-CH₂-基のCH₂吸収と、その他全プロトンの吸収の比から算出した)。共重合体Bのポリスチレン換算の数平均分子量は60,000、重量平均分子量は121,000で、 M_w/M_n は2.0であった。

次に、共重合体Aに代えて上記共重合体Bを用い、実施例1と同様の溶媒、触媒にて、120℃、4時間、水素圧 8 MPaで水素化を行った。実施例1同様の手法で重合体溶液を処理し、水素化された重合体BHを得た。重合体BHの¹H-NMR測定から求められた水素化率は99%であった。重合体BHの¹H-NMRスペクトルを図2に、また、溶解性テストの結果を表1に示す。

【0113】

次に、共重合体BH 10 gをシクロヘキサン 35.5 gに溶解して、酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキス [3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート] を共重合体100部に対して1.0部、および架橋触媒として亜リン酸トリブチルを共重合体100部に対して0.5部それぞれ添加した。この共重合体組成物の溶液粘度 (25℃) は2,200 (cp) であった。また、この共重合体溶液を密閉

したガラス容器にて保存し、一週間保管後の溶液粘度 (25℃) は2,400 (cp) であった。この重合体溶液よりキャスト法にてフィルムを作成し、150℃で2時間、さらに真空下200℃で1時間乾燥して、厚さ150 μmの未架橋フィルムBH-1を作製した。さらに、フィルムBH-1を150℃の水蒸気下で4時間熱処理した。その後、真空下200℃で1時間乾燥して、架橋フィルムBH-2を得た。表2に示したBH-1、およびBH-2の評価結果より明らかな通り、加熱処理後でもフィルムの透明性が保たれ、また、破断強度・破断伸びに優れたものであった。また、5-トリエトキシシクロロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エンを用い、さらに水蒸気による処理を行うことで、効果的に架橋反応が進行し、破断強度/伸びがさらに向上するとともにトルエンへと溶解しなくなり、耐薬品・耐溶剤性に優れたフィルムとなった。

10

【0114】

比較例2

実施例2で得られた共重合体B 10 gをシクロヘキサン35.5 gに溶解して、酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] を共重合体100部に対して1.0部、および架橋触媒として亜リン酸トリブチルを共重合体100部に対して0.5部それぞれ添加した。この共重合体溶液をキャストして、生成したフィルムを150℃で2時間、さらに真空下200℃で1時間乾燥して、厚さ150 μmの未水素化・未架橋フィルムB-1を作製した。さらに、フィルムB-1を150℃の水蒸気下で4時間熱処理した。その後、真空下200℃で1時間乾燥して、未水素化・架橋フィルムB-2を得た。

20

フィルムB-1、B-2の評価結果を表2に示す。水素化されていない共重合体では、未架橋、架橋後に依らず熱処理後にフィルムが著しく黄変し、耐熱劣化性が低いフィルムとなった。

【0115】

実施例3

単量体としてビスクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エンを625ミリモル、endo-トリシクロ [4, 3, 0, 1², 5] デカー-3, 7-ジエンを587ミリモル、5-[1', 4', 4'-トリメチル-2', 6'-ジオキサー-1'-シラシクロヘキシル] ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エンを37ミリモル用いた以外、実施例1と同様に重合を行い共重合体Cを得た。共重合体への転化率は60%であった。共重合体C中のendo-トリシクロ [4, 3, 0, 1², 5] デカー-3, 7-ジエンに由来する構造単位の割合は36モル%であった。また、¹H-NMRスペクトルから求められた5-[1', 4', 4'-トリメチル-2', 6'-ジオキサー-1'-シラシクロヘキシル] ビシクロ [2, 2, 1] ヘプト-2-エンに由来する構造単位の割合は3.0モル%であった (3.4~4.0 ppmのSi-O-CH₂-基のCH₂吸収と、その他全プロトンの吸収の比から算出した)。共重合体Cのポリスチレン換算の数平均分子量は116,000、重量平均分子量は278,000で、Mw/Mnは2.4であった。

30

【0116】

次に、上記共重合体Cを用いて実施例2と同様の手法で水素化、後処理し、水素化された重合体CHを得た。重合体CHの¹H-NMR測定から求められた水素化率は99%であった。重合体CHの¹H-NMRスペクトルを図3に、溶解性テストの結果を表1に示す。

40

次に、水素化された重合体CH 10 gをシクロヘキサン35.5 gに溶解し、酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキス [3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] を重合体100部に対して1.0部、および架橋触媒として亜リン酸トリブチルを重合体100部に対して0.5部それぞれ添加した。この重合体組成物の溶液粘度 (25℃) は3,100 (cp) であった。また、この重合体溶液を密閉したガラス容器にて保存し、一週間保管後の溶液粘度 (25℃) は3,150 (cp) であった。この重合体溶液よりキャスト法にてフィルムを作成し、150℃で2時間、さらに真空下200℃で1時間乾燥して、厚さ150 μmの未架橋フィルムCH-1を作製し

50

た。さらに、フィルムCH-1を150℃の水蒸気下で4時間熱処理した。その後、真空下200℃で1時間乾燥して、架橋フィルムCH-2を得た。表2に示した評価結果より明らかな通り、共重合体CHより得られたフィルムは熱安定性に優れ、また、水蒸気による処理を行うことで、効果的に架橋反応が進行し、破断強度/伸びが向上するとともにトルエンへと溶解しなくなり、耐薬品・耐溶剤性に優れたフィルムとなった。さらに、架橋基含有単量体として5-[1', 4', 4'-トリメチル-2', 6'-ジオキサー1'-シラシクロヘキシル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンを用いることにより、該重合体組成物の溶液粘度が1週間後でもほとんど変化せず、溶液の貯蔵安定性に、より優れていた。

【0117】

10

比較例3

実施例3で得られた共重合体C10gをシクロヘキサン35.5gに溶解して、酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]を共重合体100部に対して1.0部、および架橋触媒として亜リン酸トリブチルを共重合体100部に対して0.5部それぞれ添加した。この共重合体溶液をキャストして、生成したフィルムを150℃で2時間、さらに真空下200℃で1時間乾燥して、厚さ150μmの未水素化・未架橋フィルムC-1を作製した。さらに、フィルムC-1を150℃の水蒸気下で4時間熱処理した。その後、真空下200℃で1時間乾燥して、未水素化・架橋フィルムC-2を得た。

フィルムC-1、C-2の評価結果を表2に示す。水素化されていない共重合体では、未架橋、架橋後に依らず熱処理後にフィルムが著しく黄変し、耐熱劣化性が低いフィルムとなった。

【0118】

実施例4

溶媒として、トルエン78g、シクロヘキサン168g、塩化メチレン164gを用いた以外は実施例3と同様に重合を行い、93%の転化率で共重合体Dを得た。共重合体D中のendo-トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカー-3, 7-ジエンに由来する構造単位の割合は40モル%、5-[1', 4', 4'-トリメチル-2', 6'-ジオキサー1'-シラシクロヘキシル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンに由来する構造単位の割合は3.0モル%であった。

30

共重合体Dのポリスチレン換算の数平均分子量は112,000、重量平均分子量は224,000、で、Mw/Mnは2.0であった。

上記共重合体Dを実施例2と同様の手法で水素化を行い、水素化した重合体DHを得た。重合体DHの¹H-NMRスペクトルから求められた水素化率は9.9%であった。図3に重合体DHの¹H-NMRスペクトルを示す。また、重合体DHの溶解性テストの結果を表1に示す。

次に、重合体DHを用い、実施例2と同様の手法により未架橋フィルムDH-1、および架橋フィルムDH-2を作製した。フィルムDH-2の評価結果を表2に示す。

【0119】

実施例5

40

単量体としてendo-トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカー-3, 7-ジエンに代えて、endo-トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカー-3-エン(endo/exo=96/4)を587ミリモル用いた以外は実施例4と同様に重合を行い、90%の転化率で共重合体Eを得た。

共重合体E中の5-[1', 4', 4'-トリメチル-2', 6'-ジオキサー1'-シラシクロヘキシル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンに由来する構造単位の割合は2.8モル%であった。また、共重合体E中のendo-トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカー-3-エンに由来する構造単位の割合は39モル%であった。共重合体Eのポリスチレン換算の数平均分子量は108,000、重量平均分子量は211,000、で、Mw/Mnは2.0であった。

50

図5に重合体Eの¹H-NMRスペクトルを、表1に重合体Eの溶解性テストの結果を示す。

次に、共重合体E 10 gをシクロヘキサン 35.5 gに溶解して、酸化防止剤としてペンタエリスリチルテトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕を共重合体100部に対して1.0部、および架橋触媒として亜リン酸トリブチルを共重合体100部に対して0.5部それぞれ添加した。この共重合体溶液をキャストして、生成したフィルムを150℃で2時間乾燥、さらに真空下200℃で1時間乾燥して、厚さ150 μmの未架橋フィルムE-1を作製した。さらにこのフィルムを150℃の水蒸気下で4時間熱処理した。その後、真空下200℃で1時間乾燥して、架橋フィルムE-2を得た。フィルムE-2の評価結果を示すが、側鎖に不飽和結合を持たない単量体であるendo-トリシクロ〔4.3.0.1^{2,5}〕デカ-3-エンを用いることにより、実施例1~4にて作成した水素化された共重合体(AH~DH)と比較して、さらに熱による色相変化の無い、安定性に優れたフィルムが、水素化工程を経ることなく得られた。

【0120】

実施例6

単量体として5-トリエトキシシリルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エンの代わりに5-(メチルジエトキシシリル)ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エンを37ミリモル用いた以外、実施例2と同様の操作を行い、52%の転化率で共重合体Fを得た。共重合体F中のendo-トリシクロ〔4.3.0.1^{2,5}〕デカ-3,7-ジエンに由来する構造単位の割合は34モル%であった。また、¹H-NMRスペクトルから求められた5-(メチルジエトキシシリル)ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エンに由来する構造単位の割合は2.5モル%であった(3.6~4.0 ppmのSi-O-CH₂-基のCH₂吸収と、その他全プロトンの吸収の比から算出した)。共重合体Fのポリスチレン換算の数平均分子量は72,000、重量平均分子量は165,000、で、Mw/Mnは2.3であった。

上記共重合体Fを用い、実施例2と同様の手法で水素化を行い、水素化された重合体FHを得た。重合体FHの¹H-NMRスペクトルから求められた水素化率は99%であった。重合体FHの¹H-NMRスペクトルを図6に、また、重合体FHの溶解性テストの結果を表1に示す。

次に、実施例2と同様の手法にて、重合体FHより未架橋フィルムFH-1を作製した。さらに、フィルムFH-1を実施例2と同様の手法で架橋処理し、架橋フィルムFH-2を作製した。フィルムFH-2の評価結果を表2に示す。

【0121】

実施例7

溶媒として、トルエン78 g、シクロヘキサン168 g、塩化メチレン164 gを用い、単量体としてビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エンを1020ミリモル、endo-トリシクロ〔4.3.0.1^{2,5}〕デカ-3,7-ジエンを190ミリモル、5-トリエトキシシリルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エンを40ミリモル用い、実施例4と同様の手法にて、92%の転化率で共重合体Gを得た。共重合体G中のendo-トリシクロ〔4.3.0.1^{2,5}〕デカ-3,7-ジエンに由来する構造単位の割合は15モル%、5-トリエトキシシリルビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エンに由来する構造単位の割合は3.0モル%であった。共重合体Gのポリスチレン換算の数平均分子量は72,000、重量平均分子量は143,000、で、Mw/Mnは2.0であった。上記共重合体Gを実施例2と同様の手法で水素化し、水素化された重合体GHを得た。重合体GHの¹H-NMRスペクトルから求められた水素化率は99%であった。図7に重合体GHの¹H-NMRスペクトルを、表1に重合体GHの溶解性テストの結果を示す。実施例2と同様の手法にて、重合体GHより未架橋フィルムGH-1、および架橋フィルムGH-2を作製した。フィルムGH-2の評価結果を表2示す。

【0122】

実施例 8

実施例 1 において、単量体としてビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンを 500 ミリ
 モル、endo/exo 比が 90/10 である endo-トリシクロ [4. 3. 0. 1² · 5]
 デカー-3-エンを 400 ミリモル、5-ヘキシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-
 2-エンを 100 ミリモル用いる以外、実施例 1 と同様に行い、77% の転化率で共重合
 体 H を得た。共重合体 H 中の endo-トリシクロ [4. 3. 0. 1² · 5] デカー-3-
 エンに由来する構造単位の割合は 31 モル% であった。また、¹H-NMR スペクトルか
 ら求められた 5-ヘキシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンに由来する構造単位
 の割合は 8 モル% であった。(0.9~1.1 ppm のヘキシル基末端メチル基の吸収と
 、その他全プロトンの吸収比から算出した。)

共重合体 H のポリスチレン換算の数平均分子量は 137,000、重量平均分子量は 26
 1,000、で、Mw/Mn は 1.9 であった。

重合体 H の¹H-NMR スペクトルを図 8 に、また、重合体 H の溶解性テストの結果を表
 1 に示す。

続いて、重合体 H を実施例 1 と同様の方法で、厚さ約 150 μm のフィルム H-1 を作製
 した。フィルム H-1 の評価結果を表 2 に示す。

【0123】

実施例 9

実施例 1 において、単量体としてビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンを 750 ミリ
 モル、endo-トリシクロ [4. 3. 0. 1² · 5] デカー-3-エン (endo/exo 比が 96/4) を 450 ミリモル、8-メチル-8-カルボキシメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1² · 5. 1⁷ · 1⁰] ドデカー-3-エンを 50 ミリモル用いた以外、実施
 例 1 と同様に行い、75% の転化率で共重合体 I を得た。共重合体 I 中の endo-トリ
 シクロ [4. 3. 0. 1² · 5] デカー-3-エンに由来する構造単位の割合は 29 モル%
 であった。また、¹H-NMR スペクトルから求められた 8-メチル-8-カルボキシメ
 チルテトラシクロ [4. 4. 0. 1² · 5. 1⁷ · 1⁰] ドデカー-3-エンに由来する構
 造単位の割合は 4 モル% であった (3.3~3.7 ppm の吸収と、その他全プロトンの
 吸収の比から算出した)。共重合体 I のポリスチレン換算の数平均分子量は 89,000
 、重量平均分子量は 177,000、で、Mw/Mn は 2.0 であった。重合体 I の¹H
 -NMR スペクトルを図 9 に、また、重合体 I の溶解性テストの結果を表 1 に示す。

次に、重合体 I を実施例 1 と同様の方法で、厚さ約 150 μm のフィルム I-1 を作製
 した。フィルム I-1 の評価結果を表 2 に示す。

【0124】

実施例 10

単量体としてビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンを 625 ミリモル、endo-トリ
 シクロ [4. 4. 0. 1² · 5] ウンデカー-3,7-ジエン (endo/exo=85/15) を 587 ミリモル、5-トリエトキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-
 エンを 37 ミリモル用い、溶媒としてトルエン 78 g、シクロヘキサン 168 g、塩化
 メチレン 164 g を用いて、実施例 4 と同様の操作を行い 85% の転化率で共重合体 J を
 得た。共重合体 J 中の endo-トリシクロ [4. 4. 0. 1² · 5] ウンデカー-3,7-
 ジエンに由来する構造単位の割合は 33 モル%、5-トリエトキシシリルビシクロ [2.
 2. 1] ヘプト-2-エンに由来する構造単位の割合は 3.0 モル% であった。共重合
 体 J のポリスチレン換算の数平均分子量は 102,000、重量平均分子量は 197,0
 00 で、Mw/Mn は 1.9 であった。

上記共重合体を J 用い、実施例 2 と同様の手法で水素化することで、水素化された重合体
 J H を得た。¹H-NMR スペクトルから求められた、重合体 J H の水素化率は 99% で
 あった。重合体 J H の¹H-NMR スペクトルを図 10 に、また、重合体 J H の溶解性テ
 ストの結果を表 1 に示す。重合体 J H を実施例 2 同様の手法により未架橋フィルム J H-
 1、および架橋フィルム J H-2 を作製した。フィルム J H-2 の評価結果を表 2 に示す

【0125】

実施例11

単量体としてendo-トリシクロ[4.4.0.1².⁵]ウンデカー3, 7-ジエンに代えて、トリシクロ[6.4.0.1².⁵]トリデカー3, 11-ジエン(endo/exo=80/20)を587ミリモル用いる以外は、実施例10と同様の手法で重合を行い、65%の転化率で共重合体Kを得た。

共重合体K中のendo-トリシクロ[6.4.0.1².⁵]トリデカー3, 11-ジエンに由来する構造単位の割合は30モル%、5-トリエトキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンに由来する構造単位の割合は2.5モル%であった。共重合体Kのポリスチレン換算の数平均分子量は83,000、重量平均分子量は167,000で、Mw/Mnは2.0であった。

上記共重合体Kを用いて実施例2と同様の手法で水素化し、水素化された重合体KHを得た。¹H-NMRスペクトルから求められた重合体KHの水素化率は99%であった。図11に重合体KHの¹H-NMRスペクトルを示す。また、重合体KHの溶解性テストの結果を表1に示す。

実施例10と同様の手法にて、重合体KHより未架橋フィルムKH-1、および架橋フィルムKH-2を作製した。架橋フィルムKH-2の評価結果を表2に示す。

【0126】

実施例12

単量体としてビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンを700ミリモル、endo-トリシクロ[4.3.0.1².⁵]デカー3-エン(endo/exo=96/4)を570ミリモル、5-トリエトキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンを30ミリモル、1-ヘキセンを5ミリモル、溶媒としてシクロヘキサン400g、塩化メチレン100gを用いた以外は、実施例4と同様の操作により92%の転化率で共重合体Lを得た。共重合体L中の5-トリエトキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンに由来する構造単位の割合は2.1モル%、endo-トリシクロ[4.3.0.1².⁵]デカー3-エンに由来する構造単位の割合は35モル%であった。また、共重合体Lのポリスチレン換算の数平均分子量は89,000、重量平均分子量は187,000、で、Mw/Mnは2.1であった。重合体Lの¹H-NMRスペクトルを図12に、溶解性テストの結果を表1にそれぞれ示す。

次に、上記共重合体Lを用い、実施例5と同様の操作にて未架橋フィルムL-1および架橋フィルムL-2を作成した。表2に示した架橋フィルムL-2の評価結果より、明らかに破断強度・破断伸び、耐溶剤性、耐熱劣化性に優れるものであった。

【0127】

比較例4

単量体としてビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンを625ミリモル、endo-トリシクロ[4.3.0.1².⁵]デカー3, 7-ジエンを587ミリモル、5-[1', 4', 4'-トリメチル-2', 6'-ジオキサ-1'-シラシクロヘキシル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンを37ミリモル、1-ヘキセンを5ミリモル、溶媒としてクロロベンゼンを350g、シクロヘキサンを285g用い、2Lの反応器に窒素下でそれぞれ仕込んだ。

触媒成分として、 η^3 -アリルパラジウムクロライドダイマーをパラジウム原子換算で0.40ミリモル、ヘキサフルオロアンチモン酸銀0.8ミリモルの順でそれぞれ反応器に仕込み、30℃で3時間重合を行った。重合開始後10分間で白色ポリマーが析出しはじめ、1時間後にはスラリー状に固化した。メタノールで重合を停止して、析出したポリマーをろ別して、共重合体Mを得た。単量体の転化率は88%であった。表1に共重合体Mの溶解性テストの結果を示すが、パラジウム化合物を触媒として重合したこの共重合体は、トルエン、シクロヘキサン、および両者の混合溶媒に不溶であった。

次に、共重合体Mをスラリー状態で実施例2の要領で水素化を行ったが、水素化反応は進行しなかった。

【0128】

比較例5

比較例4において、単量体としてendo-トリシクロ[4.3.0.1².⁵]デカー3,7-ジエンを950ミリモル、5-[1',4',4'-トリメチル-2',6'-ジオキサ-1'-シラシクロヘキシル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンを50ミリモル、1-ヘキセンを5ミリモル用い、 η^3 -アリルパラジウムクロライドダイマーとヘキサフロロアンチモン酸銀の代わりに、触媒成分として0.4ミリモルのテトラキス(アセトニトリル)パラジウムビス(テトラフロロボレート)[Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂を用い、溶媒としてニトロメタンを500g用い、比較例4と同様に重合を行った。その結果、比較例4同様に共重合体Nが析出した。単量体の共重合体への転化率は90%であった。

共重合体Nの溶解性テストの結果を表1に示すが、比較例4に示した共重合体Mと同様に共重合体Nはテストしたいずれの溶媒にも不溶であり、フィルムを作製できなかった。

【0129】

比較例6

単量体としてビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンを625ミリモル、exo-トリシクロ[4.3.0.1².⁵]デカー3,7-ジエン(endo/exo=4/96)を587ミリモル、5-[1',4',4'-トリメチル-2',6'-ジオキサ-1'-シラシクロヘキシル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンを37ミリモル用いて実施例3と同じ条件で重合を行い、75%の転化率で共重合体Oを得た。共重合体O中のexo-トリシクロ[4.3.0.1².⁵]デカー3,7-ジエンに由来する構造単位の割合は24モル%であった。また、5-[1',4',4'-トリメチル-2',6'-ジオキサ-1'-シラシクロヘキシル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンに由来する構造単位の割合は3.0モル%であった。共重合体Oのポリスチレン換算の数平均分子量は82,000、重量平均分子量は166,000、Mw/Mnは2.0であった。

【0130】

次に、実施例3と同様の操作にて共重合体Oの水素化を行い、水素化された重合体OHを得た。重合体OHの¹H-NMRスペクトルから求められた水素化率は99%であった。共重合体Oの溶解性テストの結果を表1に示す。

次に、重合体OHを用い、実施例3と同様の手法により未架橋フィルムOH-1、および架橋フィルムOH-2を作製した。表2に示したフィルムOH-2の評価結果より、exo体の割合の高いトリシクロ[4.3.0.1².⁵]デカー3,7-ジエンを用いたこの共重合体は、実施例3のものと比較して、破断強度などの物理特性において大きく劣るものとなった。

【0131】

比較例7

実施例12において、単量体としてビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンを加えずに、endo-トリシクロ[4.3.0.1².⁵]デカー3-エン(endo/exo=96/4)を1080ミリモル、5-トリエトキシシリルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンを40ミリモル用いた以外は、同様の操作にて重合を行ったが、重合中に共重合体Pが析出した。単量体の共重合体への転化率は50%であった。得られた共重合体Pはトルエン、シクロヘキサン、およびこれらの混合溶媒のいずれにも不溶であり、キャスト法によってはフィルムを作製することができなかった。共重合体Pの溶解性テストの結果を表1に示す。

【0132】

比較例8

実施例12において、単量体としてendo-トリシクロ[4.3.0.1².⁵]デカー3-エンの代わりにexo-トリシクロ[4.3.0.1².⁵]デカー3-エン(endo/exo=10/90)560ミリモルを用いた以外は、同様の操作にて重合を行

い、転化率 97% で共重合体 Q を得た。共重合体 Q 中の exo -トリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカー 3-エンに由来する構造単位の割合は 42 モル% であり、5-トリエンキシシリルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンに由来する構造単位の割合は 3. 1 モル% であった。また、共重合体 Q のポリスチレン換算の数平均分子量は 119, 000、重量平均分子量は 250, 000、で、 M_w/M_n は 2. 1 であった。得られた共重合体 Q より未架橋フィルム Q-1、架橋フィルム Q-2 を作成した。表 2 に示した評価結果より、 endo -トリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカー 3-エンを用いた実施例 12 の共重合体 L と比べ、明らかに破断強度・破断伸びに劣るものであった。

【0133】

比較例 9

単量体としてビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンを 1, 000 ミリモル、スチレンを 2 ミリモル用いる以外、実施例 1 と同様の操作を行い、98% の転化率で共重合体 R を得た。共重合体 R のポリスチレン換算の数平均分子量は 195, 000、重量平均分子量は 492, 000 で、 M_w/M_n は 2. 5 であった。また、共重合体 R の溶解性テストの結果を表 1 に示す。

次に、共重合体 R 10 g をシクロヘキサン 35. 5 g に溶解して、実施例 1 と同様に酸化防止剤を添加して、キャストにより厚さ 150 μm の未架橋フィルム R-1 を作製した。表 2 にフィルム R-1 の評価結果を示したが、得られたフィルムは破断強度が弱く、脆いため少しの外力によっても割れやすいものであった。

【0134】

比較例 10

単量体としてビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンを 970 ミリモル、5- [1', 4', 4'-トリメチル-2', 6'-ジオキサー-1'-シラシクロヘキシル] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンを 30 ミリモル用いる以外、実施例 4 と同様の操作を行い、98% の転化率で共重合体 S を得た。共重合体 S 中の 5- [1', 4', 4'-トリメチル-2', 6'-ジオキサー-1'-シラシクロヘキシル] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンに由来する構造単位の割合は 2. 8 モル% であった。共重合体 S のポリスチレン換算の数平均分子量は 116, 000、重量平均分子量は 278, 000 で、 M_w/M_n は 2. 4 であった。また、共重合体 S の溶解性テストの結果を表 1 に示す。

次に、共重合体 S 10 g をシクロヘキサン 35. 5 g に溶解して、実施例 2 と同様に酸化防止剤および架橋触媒を添加して、キャスト法により厚さ 150 μm の未架橋フィルム S-1、および架橋フィルム S-2 を得た。得られたフィルムは破断強度が弱く、脆いため、少しの外力によっても割れやすいものであった。フィルム S-1 および S-2 の評価結果を表 2 に示す。

【0135】

比較例 11

単量体としてビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンを 1, 200 ミリモル、 endo 体の割合が 99% 以上であるトリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカー 3, 7-ジエンを 50 ミリモル、5- [1', 4', 4'-トリメチル-2', 6'-ジオキサー-1'-シラシクロヘキシル] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンを 30 ミリモル用いる以外、実施例 2 と同様の操作を行い、98% の転化率で共重合体 T を得た。共重合体 T 中の endo -トリシクロ [4. 3. 0. $1^2 \cdot 5$] デカー 3, 7-ジエンに由来する構造単位の割合は 4 モル%、5- [1', 4', 4'-トリメチル-2', 6'-ジオキサー-1'-シラシクロヘキシル] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンに由来する構造単位の割合は 2. 8 モル% であった。共重合体 T のポリスチレン換算の数平均分子量は 120, 000、重量平均分子量は 243, 000 で、 M_w/M_n は 2. 0 であった。

上記共重合体 T を用い、実施例 2 と同様の手法で水素化した重合体 TH を得た。重合体 TH の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルから求められた水素化率は 99% であった。重合体 TH の溶解性テストの結果を表 1 に示す。続いて、実施例 2 同様の手法により未架橋フィルム TH-1 を作製した。さらに、フィルム TH-1 を実施例 2 同様の手法で架橋処理し、架橋フ

10

20

30

40

50

フィルムTH-2を作製した。フィルムTH-2の評価結果を表2に示すが、得られたフィルムTH-2はもろく、少しの外力で割れてしまい、低い破断強度を示した。このように、endo-トリシクロ[4.3.0.1².⁵]デカー3,7-ジエンに由来する構造単位の割合が10モル%未満では、破断強度の弱いフィルムとなる。

【0136】

比較例12

単量体としてビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンを625ミリモル、endo-トリシクロ[4.3.0.1².⁵]デカー3,7-ジエンを587ミリモル、5-[1', 4', 4'-トリメチル-2', 6'-ジオキサ-1'-シラシクロヘキシル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンを38ミリモル用い、1-ヘキセンの代わりに1,3-ブタジエンを300ミリモル用いた以外は実施例2と同様に行い、65%の転化率で共重合体Uを得た。共重合体U中のendo-トリシクロ[4.3.0.1².⁵]デカー3,7-ジエンに由来する構造単位の割合は37モル%、5-[1', 4', 4'-トリメチル-2', 6'-ジオキサ-1'-シラシクロヘキシル]ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンに由来する構造単位の割合は2.5モル%であった。共重合体Uのポリスチレン換算の数平均分子量は8,500、重量平均分子量は16,800で、Mw/Mnは2.0であった。

得られた共重合体Uについて、実施例2と同様の手法で水素化を行い、水素化率99%で重合体UHを得た。重合体UHの溶解性テストの結果を表1に示す。

実施例2同様の手法にて、重合体UHより未架橋フィルムUH-1、および架橋フィルムUH-2を作製した。フィルムUH-2の評価結果を表2に示したが、このフィルムは大変もろく、少しの外力で割れてしまうため、多くの物性を測定することができなかった。このように、共重合体の数平均分子量が30,000未満、特に10,000以下では、大変もろいフィルムしか得られなかった。

【0137】

比較例13

30gの共重合体Cを実施例3と同様の溶媒、触媒を用いて、100℃、2時間、水素圧5MPaで水素化を行った。その結果、¹H-NMRスペクトルから求められる水素化率が70%である、水素化された重合体VHを得た。重合体VHの溶解性テストの結果を表1に示す。

次に、共重合体VH10gを用い、実施例2同様の手法により、厚さ150μmの未架橋フィルムVH-1、および架橋フィルムVH-2を得た。表2に示したフィルムVH-2の評価結果より明らかとなっており、水素化率が低いこの重合体は、CH-2と比べ、耐熱劣化性において、大きく劣るフィルムとなった。

【0138】

【表1】

		溶媒に対する溶解性				
		トルエン	シクロヘキサン	クロロベンゼン	クロロシクロヘキサン	デカリン
実施例 1	AH	○	○	○	○	○
実施例 2	BH	○	○	○	○	○
実施例 3	CH	○	○	○	○	○
実施例 4	DH	○	○	○	○	○
実施例 5	E	○	○	○	○	○
実施例 6	FH	○	○	○	○	○
実施例 7	GH	○	○	○	○	○
実施例 8	H	○	○	○	○	○
実施例 9	I	○	○	○	○	○
実施例 10	JH	○	○	○	○	○
実施例 11	KH	○	○	○	○	○
実施例 12	L	○	○	○	○	○
比較例 1	A	○	○	○	○	○
比較例 2	B	○	○	○	○	○
比較例 3	C	○	○	○	○	○
比較例 4	M	×	×	×	×	×
比較例 5	N	×	×	×	×	×
比較例 6	OH	○	○	○	○	○
比較例 7	P	×	×	×	▲	▲
比較例 8	Q	○	○	○	○	○
比較例 9	R	○	○	○	○	○
比較例 10	S	○	×	○	○	○
比較例 11	TH	○	○	○	○	○
比較例 12	UH	○	○	○	○	○
比較例 13	VH	○	○	○	○	○

【0139】

【表2】

10

20

30

40

	フィルム	全光線透過率 (%)	ガラス転移温度 (°C)	ΔYI	線膨張率 (ppm/°C)	密着性 (剥離数)	トルエン膨潤度 (%)	破断強度 / 破断伸び (Mpa / %)
実施例 1	AH-1	90	375	1.8	56	10	溶解	39.2/3.8
実施例 2	BH-1	91	365	1.7	54	0	溶解	40.6/4.0
	BH-2	91	370	1.9	51	0	180	51.9/6.4
実施例 3	CH-1	91	380	2.1	56	0	溶解	29.6/3.8
	CH-2	90	380	2.0	54	0	180	31.8/4.5
実施例 4	DH-2	90	370	2.3	55	0	190	32.5/4.4
実施例 5	E-2	90	375	0.6	54	0	175	31.1/4.5
実施例 6	FH-2	90	380	2.2	54	1	190	36.1/3.9
実施例 7	GH-2	90	360	1.5	53	0	195	28.7/3.6
実施例 8	H-1	90	350	0.5	60	5	溶解	40.3/4.0
実施例 9	I-1	91	390	0.9	55	1	溶解	37.2/3.4
実施例 10	JH-2	90	365	2.0	53	0	190	45.7/8.7
実施例 11	KH-2	90	355	2.1	50	0	180	34.1/3.7
実施例 12	L-2	91	375	0.6	50	1	180	49.5/6.3
比較例 1	A-1	90	370	16	59	10	溶解	16.2/1.3
比較例 2	B-2	90	360	17	57	0	180	16.8/1.8
比較例 3	C-1	90	375	14	59	1	溶解	17.0/2.0
	C-2	48	380	18	58	15	270	19.0/2.5
比較例 4	M	(キャスト不能*)						
比較例 5	N	(キャスト不能*)						
比較例 6	OH-1	91	390	2.0	49	0	250	14.7/1.6
	OH-2	91	390	2.0	48	0	220	16.7/1.9
比較例 7	P	(キャスト不能*)						
比較例 8	Q-2	91	390	1.0	49	0	190	18.5/2.0
比較例 9	R-1	90	350	0.8	53	10	溶解	20.9/1.9
比較例 10	S-1	91	360	0.5	54	1	溶解	18.4/3.7
	S-2	90	365	0.6	50	0	210	19.9/3.2
比較例 11	TH-2	90	365	1.5	52	1	200	22.0/3.1
比較例 12	UH-2	90	測定不能	2.0	測定不能	2	400	測定不能
比較例 13	VH-2	88	375	12	57	1	210	25.5/3.1

【0140】

* トルエン、シクロヘキサン、これらの混合溶媒や、その他の実用的な溶媒に不溶につき、キャスト不能

【0141】

【発明の効果】

本発明によれば、特定のニッケル触媒を用い、側鎖置換基が環構造を有し、かつ endo 体の割合が 80% 以上である環状オレフィンを含む単量体を付加重合し、さらに必要に応じて水素化することによって得られ、25℃の、トルエンまたはシクロヘキサンおよびこれら混合物のいずれかに可溶な共重合体により、光学透明性、耐熱性に優れ、かつ韌性に優れ、線膨張係数が小さく、光学材料用のシート、フィルムおよび薄膜に好適な材料が得られる。

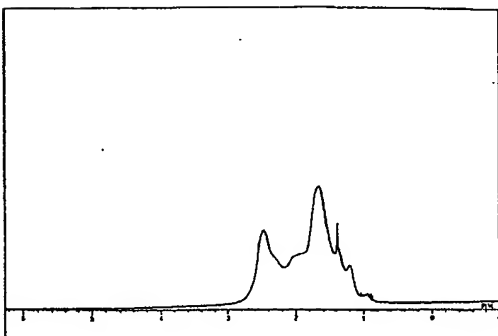
【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 で得られた共重合体の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルである。

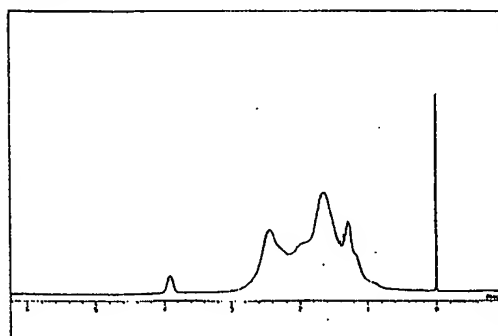
【図 2】 実施例 2 で得られた共重合体の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルである。

- 【図 3】 実施例 3 で得られた共重合体の ^1H -NMR スペクトルである。
【図 4】 実施例 4 で得られた共重合体の ^1H -NMR スペクトルである。
【図 5】 実施例 5 で得られた共重合体の ^1H -NMR スペクトルである。
【図 6】 実施例 6 で得られた共重合体の ^1H -NMR スペクトルである。
【図 7】 実施例 7 で得られた共重合体の ^1H -NMR スペクトルである。
【図 8】 実施例 8 で得られた共重合体の ^1H -NMR スペクトルである。
【図 9】 実施例 9 で得られた共重合体の ^1H -NMR スペクトルである。
【図 10】 実施例 10 で得られた共重合体の ^1H -NMR スペクトルである。
【図 11】 実施例 11 で得られた共重合体の ^1H -NMR スペクトルである。
【図 12】 実施例 12 で得られた共重合体の ^1H -NMR スペクトルである。

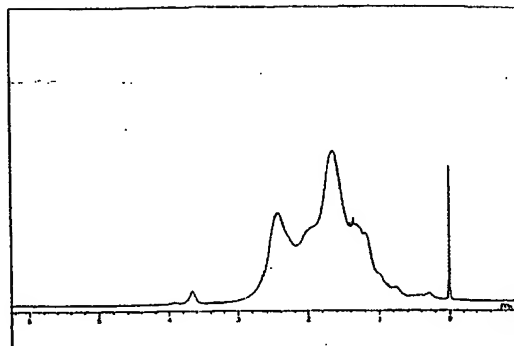
【図 1】



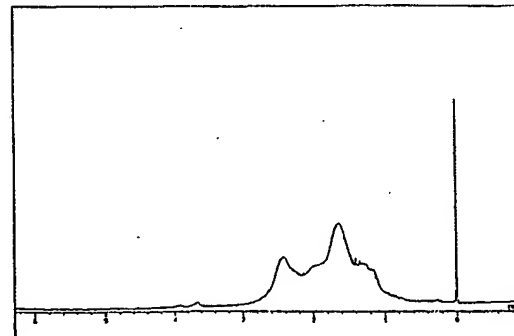
【図 2】



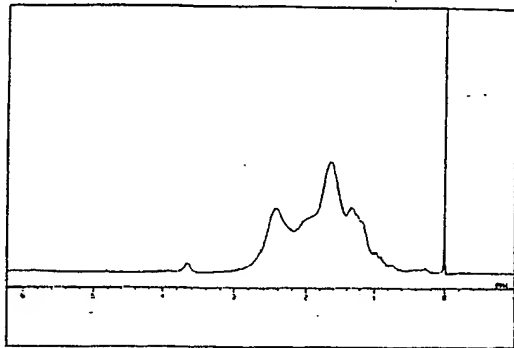
【図 3】



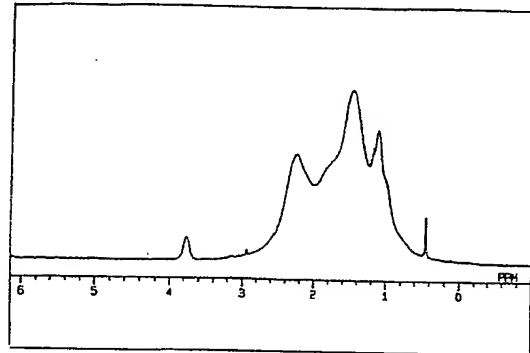
【図 4】



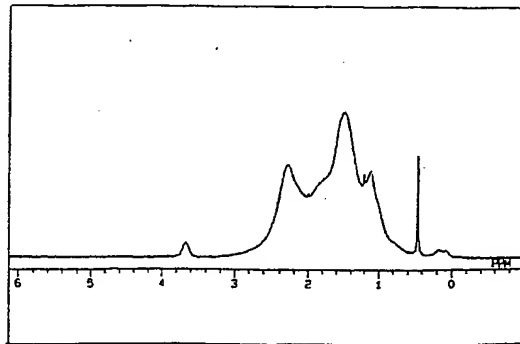
【図 5】



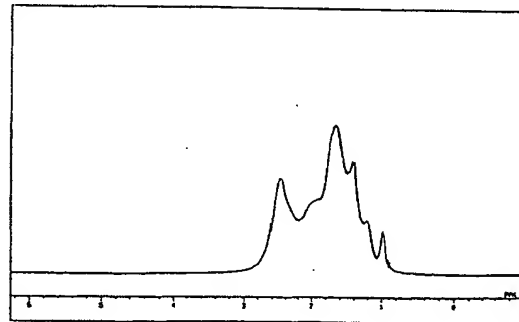
【図 7】



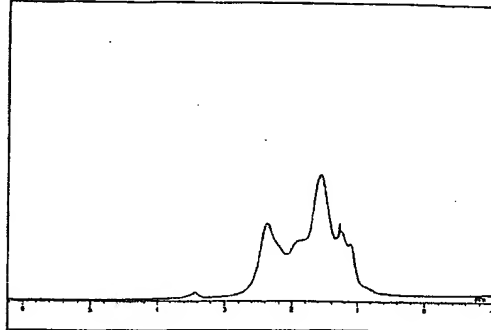
【図 6】



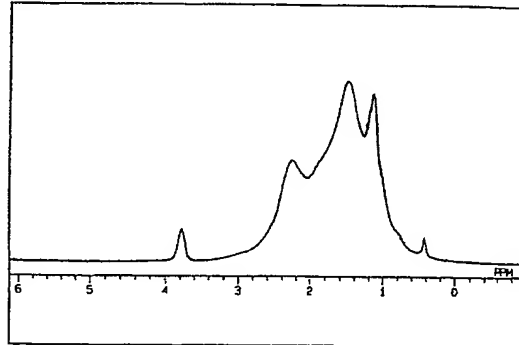
【図 8】



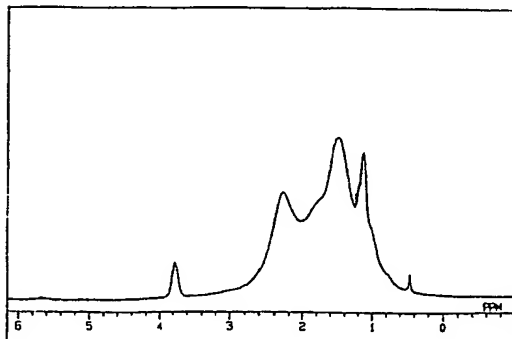
【図 9】



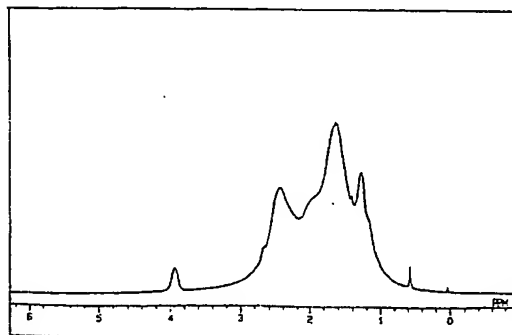
【図 11】



【図 10】



【図 12】



フロントページの続き

(72)発明者 坪内 孝史

東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

F ターム(参考) 4J015 DA09 EA00

4J100 AR09P AR09Q AR09R AR11Q AR11R AR21P BA16R BA20R BA75R BB17R

CA03 DA01 DA25 HA04 JA32

4J128 AA01 AB00 AC48 AF02 BC12A BC12B BC15B BC16B BC19B BC24B

BC26B EB26 EC02 EC03 GA01